

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-
ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-
OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-
GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENÈVE
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTFÜHRUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVI, DRITTES HEFT
MIT 27 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 20. MÄRZ 1939)



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“
Wien I, Schottengasse 4

bzw. aus Großbritannien und den Dominien an

Frau Dr. J. W. Matthews, "Ester", Fetcham/Leatherhead, England;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit, und 75 unentgeltliche Sonderdrucke.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappe Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVI. Band

Inhaltsverzeichnis

3. Heft

	Seite
Berisso, B. Mikrochemische Erkennung der Metalle der ersten Gruppe in situ ohne vorherige Trennung	221
Martini, A. Beitrag zur Mikrochemie des Yohimbins	227
Martini, A. und J. C. Baró Graf. Über einige mikrochemische Unterscheidungsreaktionen für Cocain, Novocain und Stovain	233
Martini, A. und B. Berisso. Mikrochemischer Nachweis der Blausäure in gerichtschemischen Untersuchungen	241
Hynes, W. A. and L. K. Yanowski. Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions, VII....	245
Ballezo, H. Über eine Rührvorrichtung für mikroanalytische Zwecke ..	248
Ballezo, H. Ein praktischer Behelf zum Auswaschen von Niederschlägen mit dem Filtrat	250

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Prof. Dr. A. Martini.

Mikrochemische Erkennung der Metalle der ersten Gruppe *in situ* ohne vorherige Trennung.

Von

B. Berisso.

(Eingelangt am 3. Oktober 1938.)

Dieser Beitrag soll der Aufgabe gewidmet sein, die Möglichkeiten aufzuklären, die die Mikrochemie zur Charakterisierung der Kationen der ersten Gruppe bietet und die den Ausgangspunkt bilden, in weiteren Studien einen Weg zu den verschiedenen in der analytischen Chemie behandelten Gruppen zu finden. Bei Silber, Quecksilber und Blei mußte ich auf zahlreiche klassische Reaktionen zurückgreifen und folgte dabei im wesentlichen der von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Technik, in Einzelfällen jedoch wich ich davon ab und nahm Änderungen vor, die die Lösung der vorliegenden Probleme begünstigten.

Ich stellte zahlreiche Lösungen mit verschiedenen Mengen jedes Elements her und erhielt stets günstige Resultate. Die hier und weiter unten gegebenen Übersichten (Tabellen I und II) geben einen Teil der vorgenommenen Mischungen und die Verhältnisse wieder, in denen die genannten Elemente vertreten waren.

Tabelle I.

Elemente	Verhältnis der vorhandenen Kationen					
Ag	1	1	10 ⁰ / ₀	10 ⁰ / ₀	1 ⁰ / ₀₀	1 ⁰ / ₀₀
Hg	1	10 ⁰ / ₀	1	10 ⁰ / ₀	1	1 ⁰ / ₀₀
Pb	1	10 ⁰ / ₀	10 ⁰ / ₀	1	1 ⁰ / ₀₀	1

Die Anwesenheit aller drei Kationen in ein und demselben Tropfen störte die Charakterisierung eines einzelnen nicht; es besteht eine ausgezeichnete Auslese bei der Bildung der Kristalle, die in Form, Farbe und Spezifität die Gegenwart eines bestimmten Metalles erweisen. Die Empfindlichkeit der angewandten Reaktionen ist sehr groß, ein Umstand,

der die Forschungsarbeit erleichtert. Allerdings ist besonders darauf zu achten, daß die Reagenzien mit allergrößter Sorgfalt angewandt werden, und zudem nur solche, die speziell für Analysen bestimmt sind („pro analysi“), um ernste Mißerfolge, wenn nicht gar Irrtümer, zu vermeiden, die dann auf Spuren von unerwarteten Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Technik:

Zur Untersuchung von Mischungen mit Silber, Quecksilber und Blei, enthalten in löslichen Salzen, bedient man sich der folgenden Technik:

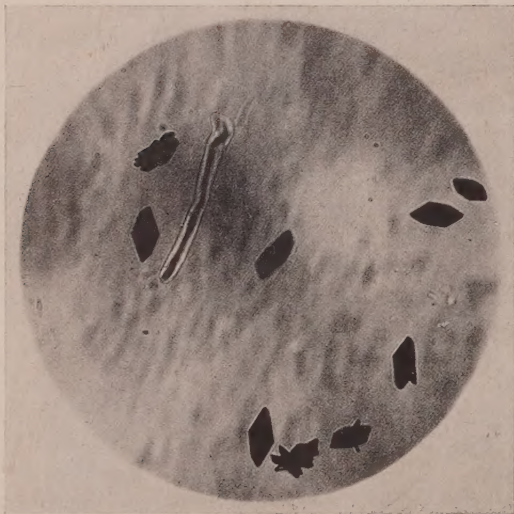


Abb. 1.

Auf einen 90 mm langen und 40 mm breiten Objektträger streicht man 2 bis 3 Tropfen der metallsalzhaltigen Lösung, teilt den Ausstrich durch Asbestfasern in vier Abschnitte und führt auf je einem davon die für das entsprechende Element spezifische Reaktion aus. Für den Silbernachweis fügt man auf einem Teilabschnitt diejenige Quantität Salpetersäure zu, die an einem Glasstäbchen von 3 mm Durchmesser haften bleibt, sodann

setzt man nach vorherigem Rühren mit einem Glasstäbchen einen Tropfen konzentrierter Kaliumchromatlösung zu. Nach einigen Sekunden bilden sich zahlreiche rote Kristalle von rhomboedrischer Form; ihre Größe nimmt mit großer Schnelligkeit zu (Abb. 1). — Bei dieser Reaktion verwendete ich konzentrierte statt gesättigter Kaliumchromatlösung, wie sie *Behrens* angibt, da die letztere den Nachteil aufweist, mit Salpetersäure einen Niederschlag zu bilden, der aus einer Menge großer gelber Kristalle besteht, die die Suche nach den mit dem Silber gebildeten sehr erschweren, besonders dann, wenn die Lösungen nur Spuren des nachzuweisenden Metalls enthalten. — Bemerkte sei hier, daß das Aufbringen von nur soviel Salpetersäure, als der Rand des Stäbchenendes (3 mm Durchmesser) gerade halten kann (anstatt eines Tropfens), zur Bildung von besser ausgebildeten Kristallen führt

und die Reaktion sehr beschleunigt.

Zur Untersuchung auf Quecksilber läßt man auf einen zweiten Abschnitt mittels eines Glasstäbchens einen Tropfen des hier beschriebenen Reagens (1 Teil Kobaltacetat, 2 bis 3 Teile Ammoniumrhodanid, alles in einer möglichst geringen Menge verdünnter Essigsäure gelöst) auffallen, fügt nach vorherigem Rühren einen Tropfen Salpetersäure (1 : 3) zu und mischt mit Hilfe des Glasstäbchens. Nach wenigen Augenblicken bilden sich kreisförmige Riffeln, die unter dem Mikroskop eine Menge blauer Mikrokristalle des rhombischen Systems zeigen (Abb. 2).

Die Gegenwart von Blei weist man am besten mit der sehr empfindlichen Reaktion von *Behrens* nach, die auf der Bildung eines Dreifach-Nitrits von Kupfer, Kalium und Blei beruht, wobei folgende Technik angewandt wird:

Auf den entsprechenden Probeabschnitt des Objektträgers läßt man einen Tropfen konzentrierter Kupferacetatlösung auffallen und verrührt dann leicht; nach wenigen Sekunden bildet sich eine Menge schwarzer Kristalle von quadratischer Form (Abb. 3).

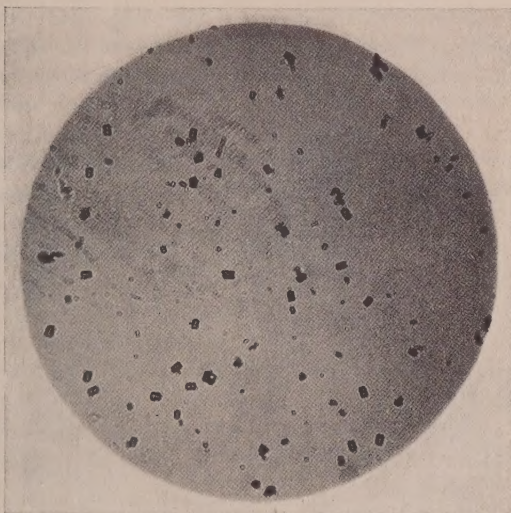


Abb. 2.

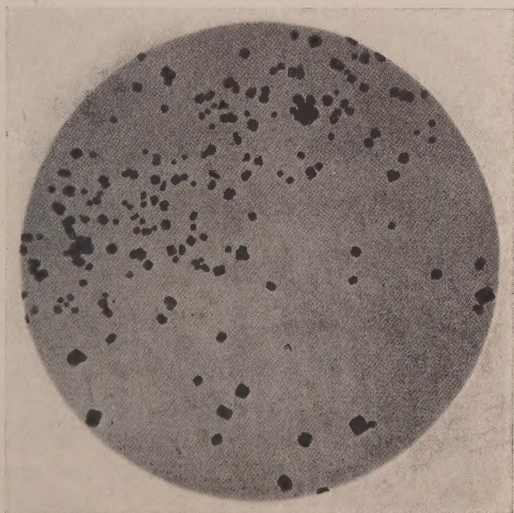


Abb. 3.

Ich verwendete hierauf Ag-, Hg- und Pb-Salzmischungen (die gesättigte Lösung je eines der Elemente wurde mit im Verhältnis 1 : 1000 verdünnten Lösungen der anderen Elemente vermischt; siehe Tabelle II)

Tabelle II.

Gesättigte Lösung von	Elemente im Minimal- verhältnis	
Ag	Hg	Pb
Hg	Ag	Pb
Pb	Ag	Hg

und konnte mit Hilfe der nachstehenden Technik die drei Kationen ohne Schwierigkeit unterscheiden:

Man verdünnt 1 ccm der Mischung mit 100 ccm destilliertem Wasser, nimmt von dieser Lösung einen Tropfen und verfährt wie in den vorerwähnten Beispielen. Die in geringerem Verhältnis vorhandenen Metalle liefern wenige Kristalle, die sich

an den Rändern der Deckgläschen finden; ihr Aussehen ist aber so charakteristisch, daß sie sich leicht voneinander unterscheiden lassen.

Wenn alle drei Metalle in geringer Menge vorhanden sind, dunstet man ein paar Tropfen der Mischung bei mäßiger Wärme ein, läßt auskühlen

und verfährt wie vorher. Bei etwas stärkerem Verreiben entstehen die für die einzelnen Fälle charakteristischen Streifungen.

Um die drei Kationen in Mischungen festzustellen, kann man auch wie folgt verfahren: Zu den ausgestrichenen Tropfen der Mischungen bringt man einen Tropfen Salzsäure, worauf sich ein Niederschlag der Chloride von Silber, Quecksilber und Blei bildet. Man wäscht diesen vorsichtig mit

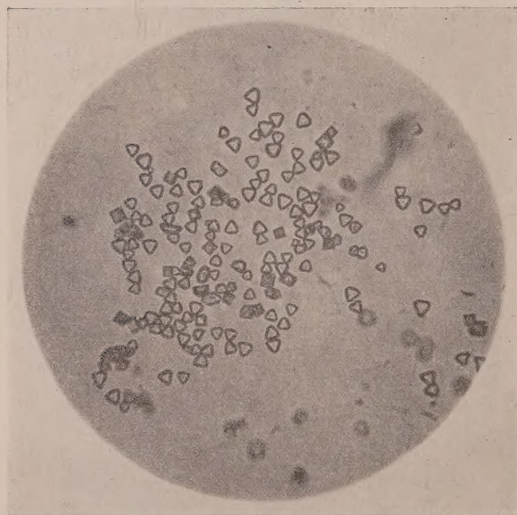


Abb. 4.

Tropfen kochenden Wassers, von denen man einige in einem zentral-hohlgeschliffenen Objektträger auffängt und die übrigen zum Waschen erforderlichen vorsichtig durch Aufsaugen mit Filtrierpapier entfernt. Man teilt den Niederschlag in zwei Portionen; die eine behandelt man mit Ammoniak, der das AgCl auflöst, läßt bei mäßiger Wärme abdunsten und kann dann das AgCl an seinen typischen Kristallformen erkennen (Abb. 4),

oder man wendet die *Emichsche* Reaktion an, indem man das AgCl durch Zugabe eines Tropfens AuCl_3 (in 10%iger Lösung) und eines zweiten von RbCl (verdünnte Lösung) in das Dreifach-Ag-, Rb- und Au-Chlorid verwandelt, wodurch man einige sehr schöne rote, prismatische Kristalle erhält (Abb. 5).

Den übrigen Teil des vorher erwähnten Niederschlages behandelt man mit Salpetersäure; dabei geht Quecksilber in sein Nitrat über, das sein Vorhandensein in der früher beschriebenen Form charakterisiert.

Das Blei können wir in den Tropfen des heißen Waschwassers in Form von Bleisulfat nachweisen, und zwar durch Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure, wobei sich farblose rhombische Kristalle bilden; oder aber man wendet die schon erwähnte Dreifach-Nitritreaktion an.

Zum Abschluß dieser Mitteilung möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen, Herrn Prof. Dr. *Ardoino*

Martini, dessen Autorität auf diesem Gebiete schon weltbekannt ist, meine große Dankbarkeit im allgemeinen dafür auszusprechen, mich in dieses interessante Gebiet eingeführt zu haben, und außerdem im besonderen für seine Leitung, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ.



Abb. 5.

Zusammenfassung.

Es werden Reaktionen beschrieben, die unter Verwendung des Mikroskops einen Nachweis von Silber, Quecksilber und Blei nebeneinander gestatten. Der Nachweis bzw. die Unterscheidung beruhen auf der Bildung charakteristischer Kristallformen mit den verwendeten Reagenzien.

Silber wird als Chromat, Quecksilber als Kobalt-Quecksilberrhodanid, Blei als Tripelnitrit von Kupfer, Kalium und Blei nachgewiesen.

Es wird noch ein zweites Verfahren angegeben, bei dem der Nachweis des Silbers als Silberchlorid oder als Tripelchlorid von Silber,

Rubidium und Gold erfolgt (Reaktion von *F. Emich*). Quecksilber und Blei werden in Form der schon erwähnten Verbindungen nachgewiesen. Man kann das Blei auch als Sulfat identifizieren.

Summary.

Reactions are described which allow silver, mercury and lead to be detected in the presence of one another, when using a microscope; the detection and identification of the metals is based on the formation of characteristic crystalline forms with the reagents employed.

Silver is identified as the chromate, mercury as the double thiocyanate of mercury and cobalt, and lead as the triple nitrite of copper, lead and potassium. A second procedure is also given, according to which silver is identified either as silver chloride or as the triple chloride of silver, rubidium and gold (*Emich's* reaction). Mercury and lead are identified as given above; lead can also be identified as its sulphate.

Résumé.

On décrit des réactions qui permettant de déceler l'argent, le mercure et le plomb dans une prise en employant le microscope. Le décellement se fait par la formation des cristaux caractéristiques avec les réactifs employés: l'argent en forme du chromate, le mercure comme rhodanure double de cobalte et de mercure, le plomb comme nitrite triple de cuivre, de potassium et de plomb.

On indique encore une deuxième méthode: Décellement de l'argent comme chlorure ou comme chlorure triple d'argent, de rubidium et d'or (réaction de *F. Emich*). Le mercure et le plomb sont décelés en forme des composés déjà dits. On peut identifier le plomb aussi comme sulfate.

Aus dem Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Prof. Dr. A. Martini.

Beitrag zur Mikrochemie des Yohimbins.

Von

A. Martini.

(Eingelangt am 2. Oktober 1938.)

Vor etwa zehn Jahren schlug *G. Denigès*¹ in einer Veröffentlichung eine Methode zur mikro-kristalloskopischen Feststellung des Yohimbins vor. Bis dahin war dafür keine spezifische Reaktion bekannt und es gelang nicht, dieses Alkaloid bei Untersuchungen zu identifizieren, da unlösliche Verbindungen davon nicht existieren. *Denigès* fußte dabei auf der typischen Form, die die Kristalle des Yohimbins und seines Chlorhydrats besitzen; er erhielt diese durch eine umkehrbare Reaktion, die ihm unter Anwendung von wenigen Milligrammbruchteilen des Produktes gestattete, binnen weniger Augenblicke noch Spuren von Yohimbin zu erkennen. Die späteren Untersuchungen über den gleichen Stoff, von verschiedenen Autoren in Büchern und Zeitschriften veröffentlicht, ließen trotz verhältnismäßigen Erfolges einzelner Versuche die Frage über die Existenz oder Nichtexistenz von unlöslichen Kristallverbindungen des Alkaloids, d. i. solcher Verbindungen, die wie bei der Mehrzahl anderer Alkaloide trennbar und durch ihre spezifischen Eigenschaften mikrochemisch unterscheidbar wären, in Schwebe.

Zudem haben *C. H. Stephenson* und *C. E. Parker* in ihrem Werk „Some Microchemical Tests for Alkaloids“ dem Yohimbin einige kurze Zeilen gewidmet und erklärt, daß die lange Reihe der bisher mit dem Chlorhydrat des genannten Alkaloids vorgenommenen Versuche 25 amorphe Niederschläge und nur einen einzigen kristallinischen ergab, diesen aber unter Bedingungen, die geeignet sind, seinen mikrochemischen Wert sehr stark zu beeinträchtigen oder vollständig aufzuheben. Nach der Beschreibung, die die genannten Autoren geben, bildet sich bei der Behandlung einer Chlorhydratlösung mit Cyankalium zuerst ein amorpher Niederschlag, der hierauf — jedoch nur sehr langsam — eine Kristall-

¹ *G. Denigès*, Mikrochemie 6, 113 (1928).

bildung in Rosettenform zeigt; die Empfindlichkeit ist leider nicht höher als 1 : 200. In dem neueren Buch von *F. Amelink*¹ ist eine Reihe von Yohimbinreaktionen beschrieben: mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumferro- und -ferricyanid, Wismut-Kaliumjodid (*Dragendorff*), Kaliumhydrat und Pikrolonsäure. Von allen gibt nur die dritterwähnte Reaktion ein kristalloskopisch befriedigendes Resultat. Der *Stephenson-Parker*-Reaktion, die *Amelink* überprüfte, widmet er die bezeichnende Bemerkung, daß „wegen des mangelhaften, kristallinen Niederschlages — es bilden sich nur wenige und wenig typische Formen — die Reaktion keinen praktischen Wert besitze“. *L. Rosenthaler* erwähnt in seiner Abhandlung über mikrochemische Giftkunde² ein Jahr später unter den Yohimbin-Kristall-Reaktionen nur die von *Amelink* empfohlene mit Natriumbromid, die zur Bildung eines amorphen Niederschlages führt, der bei Erwärmung sich kristallinisch umformt und doppelbrechende Kügelchen und kleine rechteckige Platten mit starker Doppelbrechung und rechtwinkliger Auslöschung bildet. Es erscheinen auch rosettenförmige Kristallgruppen; Empfindlichkeit: bis 1 : 1000.

Das Verhalten des Yohimbins und seines Chlorhydrats gegenüber den allgemeinen Alkaloidreagenzien und auch gegenüber neueren, die Farbreaktionen hervorrufen, ist ebenfalls durch verschiedene Forscher studiert worden, im besonderen aber durch Dr. *L. Rossi* und seine Mitarbeiter an der Medizinischen Fakultät zu Buenos Aires. Ersterer hat in verschiedenen Aufsätzen und Mitteilungen, veröffentlicht in Zeitschriften der Bundeshauptstadt,³ dieses Gebiet nicht nur in allen Einzelheiten auf moderne Höhe gebracht, sondern auch eine eigene und originelle Reaktion vorgeschlagen, die spezifisch ist und ausreicht, um noch 0,0001 g des Alkaloids nachzuweisen.

Nach Zusammenstellung alles dessen, was zum Titel der vorliegenden Mitteilung in Beziehung steht, nahm ich mir vor, zuerst die von den vorerwähnten Verfassern angegebenen zwei mikrokristalloskopischen Reaktionen experimentell nachzuprüfen, die allem Anschein nach vom analytischen Gesichtspunkt aus das beste Resultat ergeben, und dann festzustellen, ob es möglich sei, auf dem Gebiet der wahrscheinlichen Molekularverbindungen stabile, mikrokristalline Bildungen zu finden, die gestatten, das Yohimbin von den anderen Alkaloiden zu unterscheiden, und die zugleich den beiden Grundbedingungen der Spezifität und Empfindlichkeit genügen, die die jetzige mikrochemische Praxis erfordert.

¹ *F. Amelink*, Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden. Amsterdam 1934.

² *L. Rosenthaler*, Toxikologische Mikroanalyse. Berlin 1935.

³ *L. Rossi*, *Anales de Farmacia y Bioquímica* 11, Nr. 3; *La Prensa Médica Argentina*, 22. März 1933 und 25. Dezember 1935.

Ich untersuchte zunächst die *Amelink*-Reaktion und erhielt die gleichen Resultate, wie sie vom Autor und auch von *Rosenthaler* angegeben worden waren. Dann führte ich die Reaktion von *Stephenson* und *Parker* unter Anwendung der von ihnen beschriebenen Technik durch und erzielte gleichfalls die in ihrem Werk erwähnten Ergebnisse, d. h. in Yohimbinslösung 1 : 200 bildet sich zuerst ein amorpher Niederschlag, worauf sehr langsam verschiedene farblose Kristalle entstehen. Ich änderte sodann

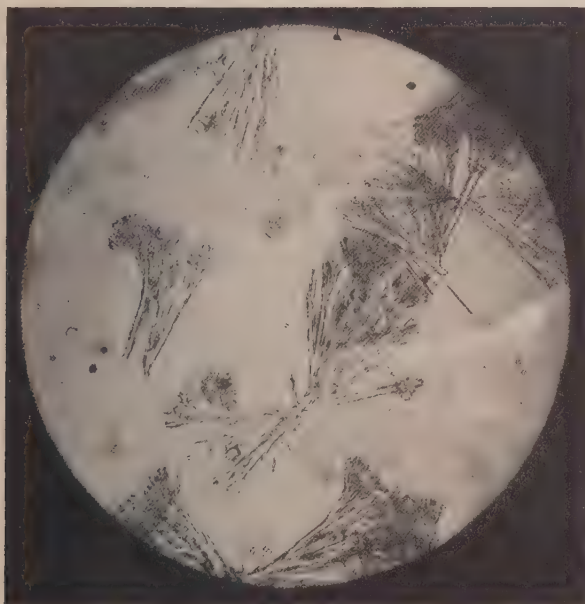


Abb. 1.

die Technik etwas ab, um festzustellen, ob es möglich sei, die Empfindlichkeit zu erhöhen und zugleich charakteristischere und spezifischere Kristallformen zu erhalten. Zu diesem Zwecke fügte ich einer Yohimbinchlorhydratlösung (1 : 1000) auf einem Objektträger ein Partikelchen Kaliumcyanid „p. a.“ zu und erwärmte das Ganze über einer Alkoholflamme. Nach wenigen Minuten zeigte sich eine Trübung der Flüssigkeit. Beim Abkühlen ergaben sich weiße Körnchen, die unter dem Mikroskop das in Abb. 1 wiedergegebene Aussehen aufwiesen, d. h. lange, farblose, federbuschartig gebündelte Prismen. Die Wiederholung der Reaktion mit Yohimbinchlorhydratlösung größerer Verdünnung ergab eine Empfindlichkeit bis zu 2γ und eine Grenzkonzentration bis 1 : 5000. Unter den schon bekannten Reaktionen kann man die eben beschriebene mit Kalium-

cyanid als die empfindlichste und spezifischste betrachten. Dieses Ergebnis ermutigte mich, verschiedene Metallsalze bei gleicher Technik auf Yohimbinchlorhydratlösung 1:1000 einwirken zu lassen. Von den vielen vorgenommenen Versuchen gaben die nachfolgend beschriebenen ein positives Resultat:

Mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$ „p. a.“: Es bildet sich eine Menge langer, in fächerförmigen Bündeln angeordneter Kristalle; Empfindlichkeit: bis



Abb. 2.

zu 2γ : Grenzkonzentration: 1:5000. Eine Wiederholung des Versuches mit einem Mikrotropfen von Yohimbinchlorhydratlösung, zu dem ich auf einem Objektträger einen gleichen Tropfen 20%iger Boraxlösung „p. a.“ fügte, ergab nach Erwärmung über der Alkoholflamme eine weiße Trübung, die nach der Abkühlung einen pulverigen Niederschlag erzeugte, der im Mikroskop rechteckige, farblose Prismen aufwies, die Mehrzahl einzeln, einige gekreuzt oder in Sternform vereinigt (Abb. 2). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich ausgesprochene Doppelbrechung und schräge Auslöschung. Sie gehören also zum triklinen System. Empfindlichkeit und Grenzkonzentration ergaben sich wie im vorigen Falle.

Mit Na_2SeO_3 : Es bilden sich prismatische, in Garben-, Stern- oder Federbüschelform angeordnete Kristalle; Empfindlichkeit: bis zu 2γ ;

Grenzkonzentration: 1:5000. Eine Wiederholung des Versuches bei Ersatz des festen Reagens durch eine 20%ige Natriumselenitlösung ergab eine Menge rechteckiger, farbloser Prismen, in der Hauptsache isoliert, gekreuzt oder in Sternform. Die Kristallgröße war etwas geringer als bei der Natriumtetraboratreaktion. Empfindlichkeit, Grenzkonzentration und optische Eigenschaften waren die gleichen wie bei der vorbeschriebenen Reaktion.

Mit Na_2TeO_3 , fest und in 20%iger Lösung, waren die Ergebnisse gleich den Reaktionen mit Natriumselenit.

Mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: Nach dem Erwärmen der Mischung je eines Tropfens der Yohimbinsalzlösung und des Reagens bildeten sich an der festen, ringförmigen Verdunstungskruste feine, farblose Prismen in Garben und kleine rechteckige Tafeln in Sternform; Empfindlichkeit: bis zu 3 γ ; Grenzkonzentration: 1:3000.

Die vorerwähnten guten Ergebnisse veranlaßten mich zur Überprüfung, ob die gleichen Reaktionen umgekehrt auch zur Feststellung der Anionen der verwendeten Salze verwertbar seien. Ich verwendete zuerst eine Natriumselenitlösung 1:1000. Einem Mikrotropfen derselben fügte ich auf einem Objektträger — wegen der geringen Löslichkeit des Yohimbinchlorhydrats und entsprechend den Kristallisationsgesetzen, die eine bedeutende Höhe der Konzentration fordern — eine Anzahl fester Yohimbinchlorhydratkörnchen zu und erwarnte einige Minuten lang über der Alkoholflamme. Rasche Abkühlung ergab einen pulverigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop prismatische Kristalle in Garben-, Stern- oder Federbüschelform zeigte; Empfindlichkeit: bis zu 2 γ ; Grenzkonzentration: 1:5000. Zur Feststellung des Anions SeO_3 in den gebildeten Kristallen verfuhr ich folgendermaßen: Ich gab zuerst 1 Tropfen 10%iger Nickelnitratlösung, dann einen anderen von CsCl (20%ig) zu und beobachtete darauf im Mikroskop, wie sich, von den Rändern ausgehend, einige kleine farblose Oktaeder auf Kosten der prismatischen Kristalle bildeten, die allmählich verschwanden. Diese Reaktion beruht auf der Bildung eines Nickel-Cäsiumselenits und erfolgt in diesem Falle als topochemische Reaktion, auf die ich schon vor vielen Jahren in einer Veröffentlichung hinwies, und läßt keinen Zweifel über die Zusammensetzung der mit dem Yohimbinsalz gebildeten Kristalle. Mit Lösungen von Natriumtetraborat und neutralem Kaliumoxalat (beide 1:1000), von Natriumtellurit und Kaliumcyanid „p. a.“ erhielt ich bei gleicher Technik ähnliche Reaktionen wie die vorhin beschriebenen zur Erkennung des Yohimbins. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit und Grenzkonzentration fand ich gleiche Übereinstimmung. Man kann demnach das Yohimbin als mikro-kristalloskopisches Reagens zur Erkennung der Anionen B_4O_7 “, SeO_3 “, TeO_3 “ und C_2O_4 “ verwenden.

Zusammenfassung.

1. In der gegenwärtigen mikrochemischen Literatur sind keine Reaktionen des Yohimbins beschrieben, die infolge ihrer Spezifität und Empfindlichkeit empfohlen werden könnten.

2. Von den bisher angewendeten Reaktionen lieferte in der Hand des Verfassers lediglich diejenige mit Cyankalium gute Ergebnisse, wenn die Arbeitstechnik in einfacher Weise abgeändert wurde; Empfindlichkeit: 1:5000.

3. Bei Verwendung anderer Metallsalze, nämlich $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SeO_3 , Na_2TeO_3 und $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhielt der Verfasser charakteristische mikrokristalline Niederschläge. Die Empfindlichkeit betrug auch hier 1:5000, ausgenommen bei Anwendung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, in welchem Falle sie sich zu 1:3000 erwies.

4. Die beschriebenen Reaktionen gestatten umgekehrt auch den mikrochemischen Nachweis der Anionen $\text{B}_4\text{O}_7''$, SeO_3'' , TeO_3'' und $\text{C}_2\text{O}_4''$.

Summary.

1. In present-day microchemical literature there are no reactions given for yohimbin which can be recommended as being either specific or very sensitive.

2. Of the reactions hitherto employed, the author has found that good results may be obtained with the one which makes use of potassium cyanide, provided that the test as originally given is slightly modified; a sensitivity of 1:5000 is then attainable.

3. The author obtained characteristic micro-crystalline precipitates with other salts, e. g. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SeO_3 , Na_2TeO_3 , and $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; the sensitivity is also 1:5000 in these cases, except for potassium oxalate, when it does not exceed 1:3000.

4. The above-mentioned reactions may also be employed conversely for the microchemical detection of the anions B_4O_7 , SeO_3 , TeO_3 and C_2O_4 .

Résumé.

1^o Dans la littérature microchimique courante, on ne trouve point de réactions de la yohimbine qui peuvent être recommandées à cause de leurs spécificités et leurs sensibilités.

2^o Parmi les réactions employées jusqu'à présent, l'auteur ne trouva de bons résultats qu'avec la réaction de CNK en modifiant simplement la technique. Sensibilité: 1:5000.

3^o En employant d'autres sels métalliques: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SeO_3 , Na_2TeO_3 et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, l'auteur obtint des précipités microcristallins caractéristiques des mêmes sensibilités de 1:5000, excepté le précipité avec $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dont la sensibilité était 1:3000.

4^o Les réactions décrites permettent inversement aussi le décellement microchimique des anions: B_4O_7 , SeO_3 , TeO_3 et C_2O_4 .

Aus dem Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Prof. Dr. A. Martini.

Über einige mikrochemische Unterscheidungsreaktionen für Cocain, Novocain und Stovain.

Von

A. Martini und J. C. Baró Graf.

(Eingelangt am 2. Oktober 1938.)

Die einschlägige mikrochemische Literatur über die drei Alkaloide Cocain, Novocain und Stovain, die im allgemeinen als Lokalanästhetica verwendet werden, ist außerordentlich umfangreich, aber die Kristallisationsdifferenzierungen, die von verschiedenen Autoren, die sich mit diesem Gegenstand befaßt haben, vorgeschlagen werden, vereinigen keineswegs Spezifität und Empfindlichkeit in dem Maße, daß andere Kontrollversuche überflüssig werden, um volle Sicherheit zu gewährleisten.

Außer der Abtrennung des Cocains aus den Lösungen seiner Salze, zuerst in Form öligler Tropfen und dann in Form prismatischer Kristalle, vermittels Natronlauge oder Natriumcarbonat beschreibt *H. Behrens* in seiner Abhandlung über „organische Mikroanalyse“ als für dieses Alkaloid charakteristische Reaktionen die mit Goldchlorid, Platinchlorid und Ferrocyankalium. Von diesen dreien ist die erste, auch von *F. Emich*¹ erwähnte, welche unter vorheriger Hinzufügung von Kaliumbromid ein Bromureat des kristallisierten Cocains gibt, entschieden vorzuziehen, da sie eine Feststellung des Cocains bis zu 0,04 γ ermöglicht. Außer den genannten Reagenzien empfehlen *C. H. Stephenson* und *C. E. Parker*² die Verwendung von Kaliumpermanganat, Pikrinsäure, Palladiumchlorid, Chromsäure und Ferrichlorid. Die bereits von *E. J. Senft*, *A. J. Grutterink* und anderen angewendete und auch von *Emich* beschriebene Permanganatreaktion hat den Nachteil geringer Empfindlichkeit. Wie die genannten nordamerikanischen Chemiker angeben, sind die übrigen Reaktionen von geringem mikrochemischem Wert gegenüber denen mit Gold- und Platinchlorid, die vom praktischen Gesichtspunkte aus die am meisten befriedigenden Resultate ergeben. Die gleichen Autoren bezeichnen die Pikrinsäure als ein „poor reagent“ (geringwertiges Reagens) im Vergleich zu den übrigen, da sie zwar einen reichen amorphen Niederschlag gibt, der aber sehr schwer und sehr langsam kristallisiert; die Empfindlich-

¹ *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. München 1926.

² *C. H. Stephenson* und *C. E. Parker*, Some Micro-Chemical Tests for Alkaloids. London 1921.

keit überschreitet 1 : 800 nicht. Außerdem sind die *gebildeten Kristalle*, zu Rosetten und Bündeln vereinigt, *nicht charakteristisch*.

Nach *G. Denigès*¹ gibt das gleiche Reagens mit Cocain keinen Niederschlag, dagegen mit dem Stovain. Dieser Autor führt dann weiter aus, daß sowohl Gold- als auch Platinchlorid zur Unterscheidung des Cocains vom Stovain dienen können, da das erstere für beide Alkaloide verschiedene Kristalltypen, das zweite für das Cocain dendritische Formen und für das Stovain einen körnigen Niederschlag bildet. *F. Amelink*² fügt den vorerwähnten Reagenzien noch Quecksilberchlorid, Kaliumferricyanid, das allgemeine Alkaloidreagens von *G. Dragendorff* und die Pikrolonsäure hinzu.

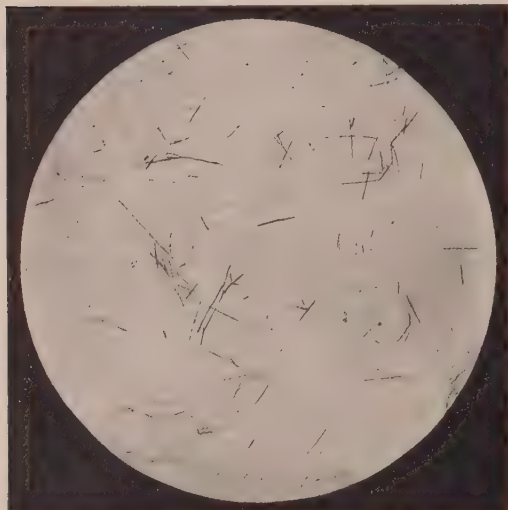


Abb. 1.

Unter diesen empfiehlt er besonders das Ferricyanalkalium, das in 1%igen und 0,5%igen Cocainlösungen Kristalle in Form schlanker Rhomben bildet, die sich gewöhnlich zu Rosetten ordnen. Die Empfindlichkeit reicht bis zu 0,1%. Der holländische Chemiker erwähnt dann besonders empfehlend als bestes Reagens auf Novocain das Goldchlorid. Die Reaktion sei in salzsaurer Lösung vorzunehmen, da ein neutrales Medium ungeeignet sei, und zwar bei mäßiger Wärme. Es bilden sich allmählich wachsende Prismen ohne bestimmt definierte Umrisse; sie erreichen Größen bis zu 600 μ . Von den Reaktionen, die unter

Anwendung der gleichen Reagenzien mit Stovain vorgenommen wurden, ist keine für dieses Alkaloid spezifisch oder derart beschaffen, daß sie zur Unterscheidung gegenüber Cocain und Novocain dienen könnte. Die Höchstepfindlichkeit aller vorerwähnten Reaktionen schwankt im allgemeinen bis zu 1 $^{0}/_{00}$.

In einer Veröffentlichung von *M. Wagenaar*³ über die mikrochemische Erkennung von Novocain findet man eine neue mikro-kristalloskopische, für das genannte Alkaloid typische Reaktion mit Bromwasser. Man erhält zuerst einen amorphen Niederschlag, der sich dann in Bündel von nadelförmigen, langen Kristallen (mit rechtwinkliger Auslöschung) umformt, die sich gewöhnlich beim Auflegen des Deckglases trennen und deren Formen Abb. 1 wiedergibt. Bezüglich der schon bekannten Reaktionen bemerkt *Wagenaar*,

¹ *G. Denigès*, durch Ztschr. analyt. Chem. **61**, 366 (1922).

² *F. Amelink*, Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden. Amsterdam 1934.

³ *M. Wagenaar*, Mikrochemie **12**, 143 (1933).

daß die Pikrinsäurereaktion, obgleich von *A. J. Grutterink* als von geringem mikrochemischen Wert gekennzeichnet, doch zu empfehlen sei, da sie neben einer durchschnittlichen Empfindlichkeit sehr schöne Kristalle von Novocainpikrat gebe. Eine auch von *G. Denigès*¹ als sehr spezifisch bezeichnete Kristallisationsreaktion gibt das Novocain mit einer 5%igen Natriumperechloratlösung: diese Reaktion hat aber den Nachteil einer sehr begrenzten Empfindlichkeit: 0,05 mg. *L. Rosenthaler*² empfiehlt zwei neue Reagenzien: das Kalium-Diamminotetranitritokobaltiat und das Trinitroresorcin; das erstere gibt mit Novocain nadel- oder prismenförmige Kristalle, gewöhnlich in Bündeln vereinigt; mit Stovain Stäbchen oder unregelmäßig gruppierte Platten, gewöhnlich mit gezähnten Rändern; mit Cocain fast immer zu Garben vereinigte, feine, nadelförmige Prismen. Nach dem genannten Autor kann von den erwähnten neuen Reaktionen nur die mit Trinitroresorcin zur Differenzierung dieser drei Anaesthetica dienen, aber die Unterschiede in den Kristallformen, die jedem einzelnen Alkaloid entsprechen, sind so gering, daß es nicht begründet erscheint, auf Grund der mikroskopischen Prüfung sichere Schlüsse darauf zu ziehen, zu welchem Alkaloid die einen oder anderen Kristalle gehören.

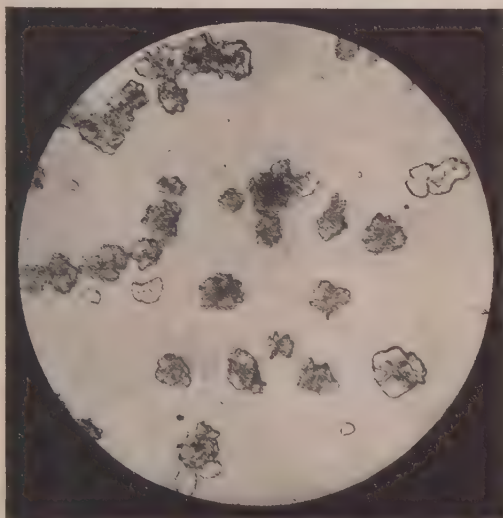


Abb. 2.

Auf Grund der Erkenntnis der Unzulänglichkeit der von den verschiedenen Autoren erwähnten mikro-kristallo-
skopischen Reaktionen versuchten wir festzustellen, was wohl die Ursache der gegensätzlichen Ergebnisse mit Pikrinsäure sein könnte. Wir ließen zunächst dieses Reagens auf eine Cocainchlorhydratlösung 1:1000 einwirken. Auf einem Objektträger brachten wir neben einen Tropfen der Alkaloidlösung mittels eines Glasstäbchens einen anderen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, vermischten unter rascher Bewegung und erhielten eine gelbe Trübung, die sich unter dem Mikroskop als eine Menge von Kristallen erwies, die in Form von farblosen Rosetten angeordnet waren (Abb. 2) und allmählich an Zahl und Größe zunahmen. Eine Wiederholung der Reaktion mit Cocainchlorhydratlösung 1:2000

¹ *G. Denigès*, Repert. Pharm. 81, 35 (1925); Pharmaz. Zentralhalle 66, 540 (1925).

² *L. Rosenthaler*, Toxikologische Mikroanalyse. Berlin 1935.

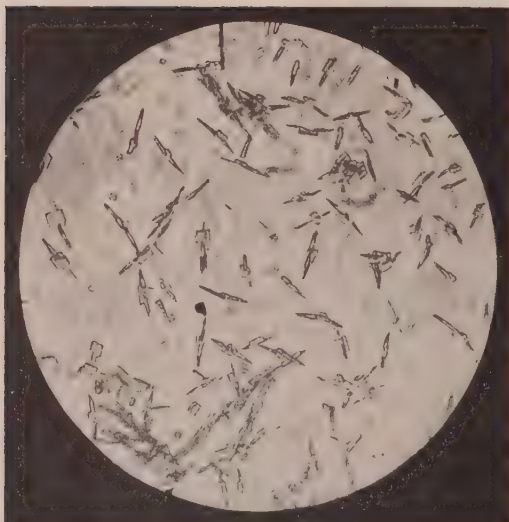


Abb. 3.



Abb. 4.

und dann 1 : 4000 zeigte in beiden Fällen die gleichen Rosetten und ferner verschiedene Kristalle in Dreieckform (gerad- und gemischtlinig), die der Pikrinsäure zuzuweisen sind, wie ein Vergleichsversuch ergab. Die gleiche, unter denselben Bedingungen mit Novocain 1 : 1000 ausgeführte Reaktion brachte folgendes Ergebnis: Es entstand eine große Menge dreieckiger, gemischtliniger Kristalle, verschiedene davon zu Gruppen geordnet. Bei größerer Verdünnung der Alkaloidlösung (1 : 2000 und 1 : 4000) erhielten wir die gleichen Kristallformen. Eine Wiederholung der Reaktion mit Stovainlösung zeigte eine große Zahl von farblosen Rosetten, die den mit Cocain erhaltenen sehr ähnlich waren. Die Kristallbildung erfolgte bis zu einer Verdünnung von 1 : 4000.

Aus den vorgenommenen Versuchen geht hervor, daß eine mikrochemische Unterscheidung der drei Alkaloide mittels der Pikrinsäure-

reaktion zumindest unsicher ist. Auch die Novocainreaktion bleibt trotz der Bestätigung durch *Wagenaur* zweifelhaft, da die Novocainpikralkristalle auch dem Reagens zugewiesen werden können, das unter gewissen

Bedingungen ähnliche Kristalle bildet. Zudem gibt die Pikrinsäure selbst sehr häufig bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels rechteckige, in Dreiecke unterteilte Tafeln, die während des Kristallisationsprozesses in ebenso viele kleine Dreiecke zerfallen. Berücksichtigt man außerdem, daß die mit Cocain und mit Stovain erhaltenen Rosetten gleiche Eigenschaften besitzen, dann erscheinen die Differenzierungsmerkmale höchst zweifelhaft.

Zumal einer von uns (A. Martini¹) bereits vor einigen Jahren über eine neue Cocainreaktion von hoher Empfindlichkeit berichtet hat, versuchten wir festzustellen, ob das gleiche Reagens auch positive Resultate mit Stovain und Novocain bringt. Bei der Herstellung des Reagens geht man am besten von einer Bleinitratlösung „p. a.“ aus, der man nach und nach eine Lösung von Kaliumjodid zufügt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Bleijodid, der sich in dem Überschuß des Reagens auflöst; die leicht gelbliche Flüssigkeit ist das für die mikrochemischen Versuche verwendbare Reagens.

¹ A. Martini: Mikrochemie, 12, 111 (1933).



Abb. 5.

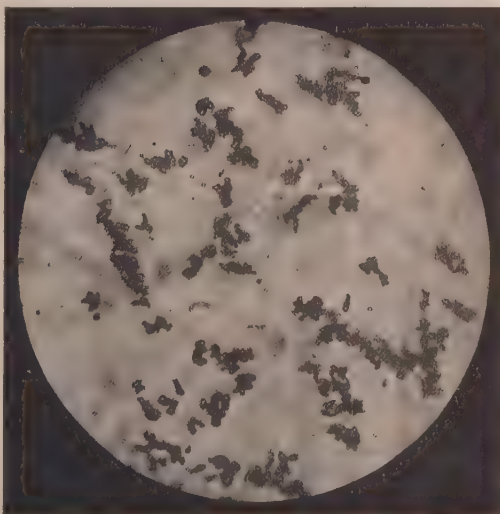


Abb. 6.

Die Cocainchlorhydratlösung gibt damit, wie aus der diesbezüglichen Veröffentlichung hervorgeht, die in Abb. 3 wiedergegebenen Kristallformen. Zu einem Mikrotropfen einer Stovainchlorhydratlösung 1 : 1000 brachten wir dann einen gleichen Tropfen des Reagens. Der sich bildende weiße Niederschlag zeigte nach leichtem Umrühren der Mischung mittels Glasstäbchens unter dem Mikroskop eine große Menge farbloser, länglicher Kristalle, die sich im allgemeinen als linsenförmig erwiesen (Abb. 4). Diese typischen Kristalle waren auch bei erhöhter Verdünnung bis zu

Tabelle.

Reagens	Cocain	Novocain	Stovain	Autor	Empfindlichkeit
K_2PbJ_4	Farblose, zweiendig zugespitzte Stäbe, mit viereckigen Täfelchen durchkreuzt	Farblose Stäbchen, teils isoliert, teils in Büscheln ¹	Farblose feine, oft linsenartige Prismen ¹	<i>Martini</i>	1 : 10000
$RhCl_3 \cdot KJ$	Gelbliche kurze Stäbchen	—	Lachs-farbene unregelmäßige Gebilde mit verschiedenen Verzweigungen	<i>Martini</i>	1 : 10000
Bromwasser	—	Farblose, sehr feine Nadeln, teils isoliert, teils in Büscheln	—	<i>Wagenaar</i>	1 : 3000

1 : 10000 nachweisbar. Die unter gleichen Bedingungen vorgenommene Wiederholung der Reaktion mit Novocainlösung 1 : 1000 gab die in Abb. 5 wiedergegebenen Kristalle: Empfindlichkeit bis zu 1 : 10000. Eine andere spezifische und ziemlich empfindliche Reaktion auf Cocain fand einer von uns durch Bildung eines Jodrhodiats des Cocains. Das Verfahren ist folgendes: Man bringt auf einen Objektträger einen Mikrotropfen Cocainchlorhydratlösung 1 : 1000, eine geringe Menge einer 10%igen Kaliumjodidlösung und dann ebensoviel 20%iges $RhCl_3$. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag, der unter dem Mikroskop

¹ Über diese mikrochemischen Reaktionen zur Erkennung des Novocains und Stovains siehe A. Sá: „Algunas contribuciones al microanálisis cualitativo“, *Anales de Farmacia y Bioquímica* 5, N. 4 (1934).

zahlreiche typische lachsfarbene Kristalle zeigt (Abb. 6). Empfindlichkeit bis 1:10000. Die Wiederholung dieser Reaktion mit Novocainlösung 1:1000 brachte unter gleichen Versuchsbedingungen einen amorphen Niederschlag. Bei einer Stovainchlorhydratlösung 1:1000 erhielten wir charakteristische Kristalle von gleicher Farbe (Abb. 7); Empfindlichkeit bis zu 1:10000.

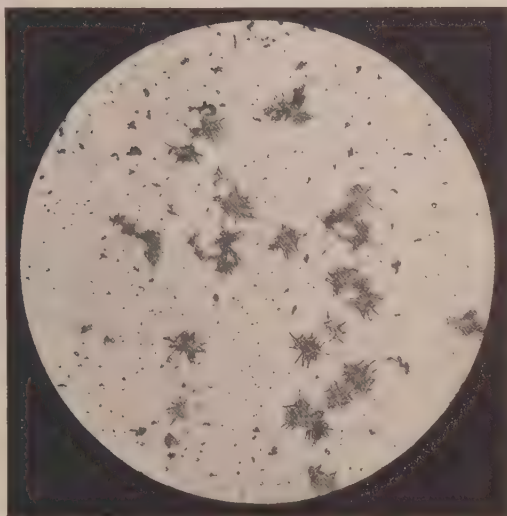


Abb. 7.

Die vorerwähnten Reaktionen, außer der von *Wagenaar* für Novocain angegebenen, lassen sich in der vorstehenden Übersicht kurz zusammenfassen und erlauben, hinsichtlich der mikro-kristalloskopischen Merkmale verschiedenfach kombiniert, die drei Alkaloide Cocain, Stovain und Novocain mikrochemisch voneinander zu unterscheiden.

Zusammenfassung.

Nach kritischem Studium der verschiedenen Reaktionen, die von anderen Autoren zur Identifizierung der drei Alkaloide Cocain, Novocain und Stovain vorgeschlagen worden sind, konnten wir feststellen, welche dieser Reaktionen nicht verwendbar sind, wenn Gemische der genannten Alkaloide vorliegen. Dabei bildet die Reaktion von *Wagenaar*, welche gestattet, das Novocain mit einer Empfindlichkeit von 1:3000 nachzuweisen, eine Ausnahme.

Bei Verwendung des neuen Reagens $\text{RhCl}_3 \cdot \text{KJ}$, das der eine von uns aufgefunden hat, kann man mikrochemisch das Cocain und Stovain mit einer Empfindlichkeit von 1:10 000 nachweisen und unterscheiden.

Diese Reaktion, zusammen mit derjenigen, die das K_2PbJ_4 in Gegenwart derselben Alkaloide zeigt, und die Reaktion von *Wagenaar* genügen in der analytischen Praxis für die Identifizierung dieser Alkaloide.

Summary.

As the result of a critical study of the various reactions which have been proposed by different authors for the identification of the three alkaloids

cocaine, novocaine and stovaine, it has been shown which of these reactions cannot be employed when a mixture of the above alkaloids is present. *Wagenaar's* reaction forms an exception, as this permits the detection of novocaine with a sensitivity of 1:3000.

Cocaine and stovaine can be detected and identified with a sensitivity of 1:10000 by making use of the new reagent $\text{RhCl}_3 \cdot \text{KI}$, discovered by one of the authors.

This latter reaction, together with the one based on the behaviour of K_2PbI_4 towards the above alkaloids, and *Wagenaar's* reaction, suffices in analytical practice for their identification

Résumé.

Après une étude critique des réactions diverses proposées par d'autres auteurs pour l'identification des trois alcaloïdes: cocaine, novocaine, stovaine, nous pouvons constater celles qui ne sont pas utilisables dans le cas des mélanges; la réaction de *Wagenaar* y est exceptée car elle permet le décellement de la novocaine avec une sensibilité de 1:3000.

En employant le nouveau réactif $\text{RhCl}_3 \cdot \text{KI}$ trouvé par l'un de nous, on peut déceler et différencier microchimiquement la cocaine et la stovaine avec une sensibilité de 1:10000.

Cette réaction, avec celle que donne K_2PbI_4 en présence des mêmes alcaloïdes, et la réaction de *Wagenaar* suffisent dans la pratique analytique pour l'identification des alcaloïdes ci-dessus.

Aus dem Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Prof. Dr. A. Martini.

Mikrochemischer Nachweis der Blausäure in gerichtschemischen Untersuchungen.

Von

A. Martini und B. Berisso.

(Eingelangt am 2. Oktober 1938.)

Das zur Feststellung der Blausäure in der Giftkunde angewandte Verfahren ist folgendes: Die Untersuchung erstreckt sich in erster Linie auf Darminhalt, Blut, Nervensystem usw. und muß wegen der großen Neigung der Blausäure, sich zu verflüchtigen, so schnell als möglich erfolgen, weshalb Berührung mit der Luft möglichst weitgehend auszuschalten ist, wie von klassischen Autoren (*Ogier, Draggendorf, Vibert, Lewin, Gadamer* usw.) besonders betont wird. Zu einem aus Darminhalt und destilliertem Wasser geformten Klößchen setzt man 2 bis 3 ccm Weinsäure zu, um Kaliumcyanid zu zerlegen und die Blausäure freizumachen. Die in den Laboratorien am meisten angewandte Methode ist die von *Jaquemin*, durch die mittels eines Kohlensäurestromes unter Bildung von Natriumcarbonat oder -bicarbonat die Blausäure aus den Cyaniden ausgetrieben wird. Man bringt die Substanz mit Natronlauge in einen geeigneten Ballon, um sie leicht zu alkalisieren, erhitzt dann auf 40 bis 50° und läßt den Kohlensäurestrom hindurchgehen, der die Blausäuredämpfe austreibt, die dann in einem *Liebigschen* Kugelrohr, das eine Silbernitratlösung enthält, einen Niederschlag von Silbercyanid geben.

Andere Autoren raten zu fraktionierter Destillation in einem sauren Mittel unter Verwendung einer schwachen Säure (z. B. Weinsäure) und dazu, das gewonnene Destillat, entsprechend der verfügbaren Gesamtmenge, in veränderlichen Portionen zu entnehmen, von 5 zu 5 ccm, 10 zu 10 ccm usw., um damit die spezifischen Blausäurereaktionen auszuführen.

Unter den Reaktionen, die teils auf Niederschlägen, teils auf Verfärbungen beruhen, hat die von *Schönbein* (mit frisch bereiteter, alkoholischer Guayacoltinktur 1:10) den Nachteil, daß (im Falle eines positiven Resultates) auch andere Substanzen gleiche Färbungen erzeugen, ein Umstand, der diesen Nachweis als spezifische Reaktion entwertet. Die nach *Chelle* und *Klaassen*

modifizierte Preußischblaureaktion ist trotz ihrer hohen Empfindlichkeit technisch nicht einfach durchzuführen und kann leicht falsche Ergebnisse bringen, wenn sie nicht mit absoluter Genauigkeit vorgenommen wird. Die Sulfoeyanatreaktion ist, weil technisch etwas langwierig, wenig empfehlenswert und zeigt, wenn nur Spuren von Blausäure vorhanden sind, die Mängel aller durch Niederschläge charakterisierten Reaktionen. Die einfachste und von den Gifforschern am meisten empfohlene ist die von *Brunswick*, besonders mit der verhältnismäßig neuen Abänderung durch *Malizky* und *Kowlowsky*, die in folgendem besteht: Die Reaktion wird in einer Gaskammer vorgenommen. In diese bringt man einen Tropfen der Lösung des vermutlich Blausäure enthaltenden Materials, säuert mit 1 bis 2 Tropfen gesättigter Oxalsäure an und schließt die Gaskammer mit einem umgekehrten Deckel, in dessen Mitte man einen Tropfen Silbernitratlösung (1 ccm 10%ige Silbernitratlösung und 4 ccm Wasser) und 5 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$) bringt. Falls Blausäure vorhanden ist, entsteht eine weiße Trübung, die unter dem Mikroskop zahlreiche Mikrokristalle in Form von farblosen, verschieden gruppierten Prismen zeigt. — Die Reaktion von *Pertusi* und *Gastaldi* zeigt zwar klar ausgebildete, nadel- oder kugelförmige Kristalle, ist aber von geringerer Empfindlichkeit als die vorige.

Nachdem einer von uns sich dem Studium der mikrochemischen Reaktion nach *G. Denigès* gewidmet hatte, in der sich Blausäure als Katalysator bei der Bildung von Oxaluramid in einer Mischung von 1%igem Alloxan und 5%igem Ammoniak erweist, und experimentell zu Ergebnissen gelangt war, die mit denen des Autors auch hinsichtlich ihrer Spezifität und Empfindlichkeit übereinstimmten, unternahmen wir es, diese Reaktion auf die Analyse von Eingeweiden anzuwenden, die von mit Kaliumcyanid vergifteten Tieren stammten, da diese Vergiftungsart bei Selbstmorden und Kriminalfällen am häufigsten vorkommt.

Das Versuchsmaterial erhielten wir durch Vergiftung einer Serie von Meerschweinchen durch das Maul oder durch subkutane Einspritzungen. Unmittelbar darauf erfolgte die Autopsie zwecks Separierung der verschiedenen Organe (Herz, Leber, Pankreas, Milz, Nieren, Magen, Eingeweide, Gehirn, Mageninhalt usw.) in Gefäßen mit weiter Öffnung und nach Zerkleinerung mit den entsprechenden Instrumenten. Bei den Anfangsversuchen wandte einer von uns eine Abänderung der Technik *Denigès'* an, die darin bestand, das Versuchsmaterial kurz mit Ammoniakwasser zu behandeln und die Gefäßöffnung mit einer Glasscheibe zu bedecken, auf der ein Tropfen Alloxan ausgestrichen war. Es wurde also von der Destillation, die der klassische Versuch vorsieht, abgesehen, und zwar auf Grund der hohen Empfindlichkeit der genannten Reaktion.

Wir erhielten von allen Organen positive Ergebnisse, konnten allerdings beobachten, daß die gebildeten Kristalle durch ihre gelbliche Farbe und andere Anordnung etwas von den durch *Denigès* beschriebenen abwichen. Da die behandelten Tiere nach Verabreichung des Giftes mit großer Schnelligkeit starben, so daß offenbar zu wenig Zeit blieb, daß sich das Gift in den verschiedenen Organen niederschlagen konnte,

wandten wir dann ein anderes Verfahren an. Mittels Sonden brachten wir das Gift in Mengen von 1 bis 3 cg in wäßriger Lösung in den Magen der Meerschweinchen. Da die Tiere unter diesen Bedingungen aber sehr leicht erbrachen, so ist die im Magen verbliebene Dosis bedeutend niedriger als die gewöhnlich bei Vergiftungen angewandte Menge zu schätzen.¹

Um die vorerwähnte Kristallfärbung zu erforschen, die wir der Beimischung von organischen Substanzen zuschreiben, wendeten wir nachfolgende Änderung der Technik an: Über einen Ballon mit weiter Öffnung wurde ein Filtrierpapier befestigt, darüber ein kurzes Stück Lampenzylinder, das schließlich mit einem Deckgläschen abgedeckt wurde, auf dessen Unterseite sich ein Tropfen Alloxan befand, dem vorher die erwähnte Ammoniaklösung zugefügt worden war; wir erhielten farblose, aber unklar entwickelte Kristalle. Da nun einer von uns bereits festgestellt hatte, daß die „*Denigès*-Kristalle“ die weitere Eigenschaft besitzen, bei milder Wärme leicht sublimierbar zu sein, prüften wir dies bei den von uns erhaltenen Kristallen, allerdings mit zweifelhaften Ergebnissen, die weitere Studien zur Bedingung machen.

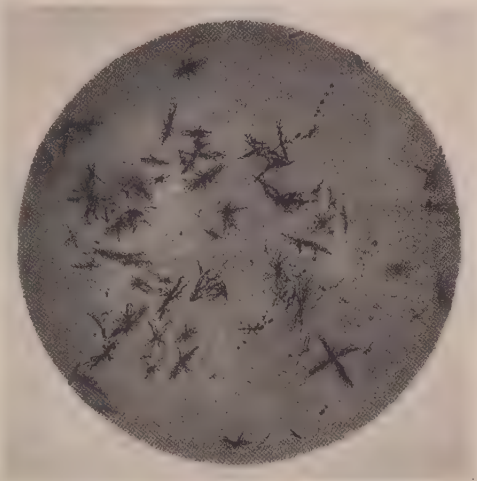


Abb. 1.

Wir halten es außerdem für erwähnenswert, festgestellt zu haben, daß bei einem der Autopsie unterzogenen, trächtigen Meerschweinchenweibchen der Fötus noch 30 Minuten nach dem Tode des Muttertieres am Leben blieb, auch nachdem diesem bereits das Herzblut entzogen worden war. Dies läßt vermuten, daß die Blausäurevergiftung sich nicht durch Nabelschnur und Plazenta überträgt.

Vor Abschluß dieser in unvollkommener Form durchgeführten Arbeit vereinigten wir sämtliche Organe in einem Gefäß mit weiter Öffnung und wandten die ursprüngliche Technik *Denigès'* an. Wir behandelten die zerkleinerten Eingeweide mit 10%iger Schwefelsäure, bedeckten die Öffnung mit einem Objektträger, der einen Tropfen 5%igen Ammoniaks,

¹ S. die Arbeit „*Tratamientos de la Intoxicación cianhídrica, sus mecanismos fisiológicos*“: Dr. *Enrique Hug*, Intoxicaciones cianhídricas. Buenos Aires 1934.

gemischt mit einem Tropfen Alloxan, enthielt und bekamen reichlich Kristalle der typischen Form, farblos und sublimierbar (Abb. 1).

Da die Technik dieser Reaktion äußerst einfach, die Empfindlichkeit sehr groß, die Kristalle spezifisch und die erforderliche Zeit für den Nachweis sehr kurz sind, halten wir diese Reaktion für geeignet, unter die diesbezüglichen Untersuchungsverfahren aufgenommen zu werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Abänderung des Verfahrens von *G. Denigès* zum mikrochemischen Nachweis der Blausäure in gerichtskemischen Untersuchungen beschrieben. Meerschweinchen wurden mit Kaliumcyanid vergiftet, aus ihren Organen die Blausäure in Freiheit gesetzt und durch die Kristallbildung nachgewiesen, die mit ammoniakalischem Alloxan eintritt.

Summary.

A description is given of a modification of *Denigès'* process for the detection of hydrocyanic acid for forensic purposes. Guinea pigs are poisoned with potassium cyanide, and the hydrocyanic acid is liberated from their organs, and detected by the formation of crystals with an ammoniacal solution of alloxan.

Résumé.

On décrit une modification de la méthode de *G. Denigès* pour le micro-décèlement de l'acide cyanhydrique dans des recherches de la chimie légale. Des cobayes étaient empoisonnés avec du cyanure de potassium, l'acide cyanhydrique était mis en liberté de leur organes et décelé par la formation de cristaux après addition d'alloxane ammoniacal.

From the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions

VII. Carbonatotetramminocobaltic Nitrate

By

W. A. Hynes and L. K. Yanowski

(Eingelangt am 20. Oktober 1938.)

Carbonatotetramminocobaltic nitrate, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$, was used here, as in the case of the flavo, 1,2-dinitritotetramminocobaltic series, because of its greater solubility than the corresponding chloride. The carbonato series was made and studied by *S. M. Joergensen*,¹ who reported on several compounds of this class.

Experimental Part

In this work *Joergensen*'s method, as listed by *Biltz*, *Hall* and *Blanchard*² was used in modified form as in the preparation of the last three compounds.³

A saturated aqueous solution of the reagent was employed in carrying out the tests. For purposes of comparison, a drop of this solution was evaporated on a slide, forming flat square-ended rods as shown in Fig. 1.

The sample substances and technique were the same as those employed previously, the crystal formations of the reaction products being checked against those of the reagent alone and the test substances. Only those



Figure 1

¹ *S. M. Joergensen*, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **2**, 281 (1892).

² *H. Biltz*, *W. T. Hall* and *A. A. Blanchard*, *Laboratory Methods of Inorganic Chemistry*, 2nd. Ed., p. 172. New York 1928.

³ *L. K. Yanowski* and *W. A. Hynes*, IV.: *Mikrochemie* **24**, 1 (1938); V.: *Mikrochemie* **25**, 57 (1938); VI.: *Mikrochemie* **25**, 61 (1938).

forms which were characteristically different from the crystals of the reagent and test substances were considered.

Bifluoride ion:—An approximately 1 per cent. solution of the anion (20 mg. of $\text{KHF}_2/\text{ml.}$) formed thin, flat tablets in approximately 7 minutes.

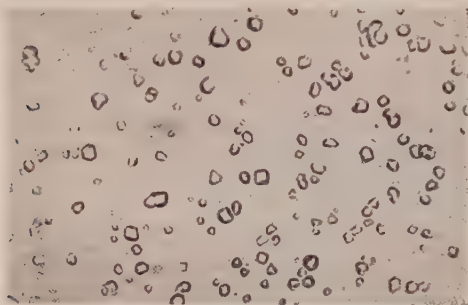


Figure 2

L. I.:— 0,2 mg. of HF_2^- .
(Cf. Fig. 2.)

Bromate ion:—An approximately 1 per cent. solution of the anion (12 mg. of $\text{NaBrO}_3/\text{ml.}$) gave needles at the edge of the drop in 10 minutes. L. I.:—0,2 mg. of BrO_3^- . (Cf. Fig. 3.) Peculiarly, in the time allotted for the reactions, the corresponding salt of the potassium ion gave no crystal formation.

It might be called to the attention of those interested, that this reagent gave only turbidities or no reaction at all with all salts of anions investigated, with the exception of those listed. Practically all other reagents so far tried gave non-characteristic crystalline precipitates with some of the test substances.

Turbidities of varying densities, which did not become crystalline during the 10 minute time allowance, were formed by citric, oxalic,



Figure 3

phosphomolybdic, phosphotungstic, silicotungstic, sulfanilic, sulfosalicylic, tartaric and uric acids, dipicrylamine, and the alkali metal salts of the following anions:—arsenate, arsenite, biniodate, bisulfite, bitartrate, borotartrate, chromate, cobaltinitrite, dichromate, ferricyanide, ferrocyanide, hypophosphite, iodate, iodide, metaphosphate, metavanate,

molybdate, nitroprusside, secondary orthophosphate, orthovanadate, paratungstate, permanganate, persulfate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyrophosphate, selenite, silicate, sulfite, tartrate, tellurate, tellurite, tetraborate, thiosulfate, tungstate and xanthate.

No reactions were obtained with benzoic, boric, formic, malic, malonic, naphthionic, salicylic and succinic acids, or with the alkali metal salts

of the following anions:—acetate, azide, benzoate, bicarbonate, bisulfate, bromide, carbonate, chlorate, citrate, dithionate, fluoride, fluosilicate, formate, metaborate, nitrate, nitrite, oxalate, perchlorate, pyroantimonate, salicylate, selenate, succinate, sulfate and thiocyanate.

This reagent has been found to be by far the least reactive of the complex cationic bodies so far studied. This may be due to the fact that the compounds are extremely soluble or to their reluctance to crystallize from their aqueous solutions.

Owing to the very few reaction products obtained, as well as to their similarity in appearance to reaction products formed with other complex cationic salts, we do not recommend the use of this reagent for detection of the anions. It would seem to offer, however, a means of differentiating between fluorides and bifluorides, also bromates and bromides, the latter in the form of their sodium salts only. The distinction in the latter case can only be made after one has become thoroughly experienced with the method.

Explanation of Plate

Tests with 1,6-carbonatotetramminocobaltic nitrate.

1. Reagent alone, $12\times$; 2. Bifluoride, $440\times$; 3. Bromate, $200\times$.

Summary

Crystalline reaction products were obtained when 1,6-carbonato-tetramminocobaltic nitrate reacts with bifluoride and bromate ions.

Zusammenfassung.

Bei der Reaktion von 1,6-Carbonatotetramminokobaltinitrat mit Bifluorid- und Bromat-Ion wurden kristalline Reaktionsprodukte erhalten.

Résumé.

On a obtenu des produits de réaction cristallisés, en faisant réagir le nitrate de 1,6-carbonatotetramminocobalte avec des ions de bifluorure et de bromate.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. A. Franke.

Über eine Rührvorrichtung für mikroanalytische Zwecke.

Von

H. Ballezo.

(Eingelangt am 27. Oktober 1938.)

Die in Abb. 1 wiedergegebene Vorrichtung dient zum Rühren, bzw. ersetzt das Umschwenken bei in Mikrotiegeln ausgeführten Fällungen. Es ist bekanntermaßen gleichgültig, ob man unmittelbar mit einem Glasstäbchen umrührt oder den Mikrotiegel in drehende Bewegung bringt, jedoch den Glasstab fixiert. Unter den besonderen Verhältnissen einer in dieser

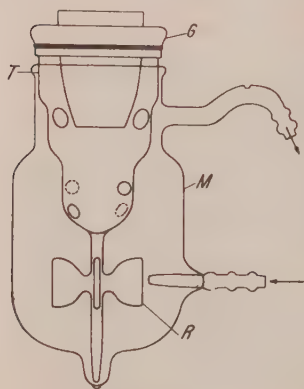


Abb. 1.

Zeitschrift demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit¹ mußte, um Vollständigkeit der Fällung zu erzielen, unter Kühlung gerührt werden. Die hier beschriebene Apparatur vereinigt diese beiden Bedingungen. Die Rührvorrichtung wird einerseits durch das fließende Wasser in drehende Bewegung versetzt, anderseits wird ausreichende Kühlung dadurch bewirkt, daß das abfließende kalte Wasser den Tiegel umspült, der die zu kühlende Fällung enthält.

Der Apparat (Abb. 1)² besteht aus zwei Teilen, dem äußeren Mantel *M* und dem inneren Tulpenteil *T*. Im unteren Drittel des Mantels *M* mündet schräg in den Turbinenraum das Wasserzuleitungsrohr in Form einer

verlängerten Düse. Es ist so eingebaut, daß der austretende Wasserstrahl gerade das Turbinenrad *R* des inneren Teiles der Apparatur trifft. Das Wasser, das auf diese Weise den tulpenförmigen Teil *T*, in den der Tiegel eingesetzt wird, in drehende Bewegung versetzt, erfährt in dem geräumigen Mantel eine Abschwächung seiner Bewegung und tritt endlich aus dem oberen Teil des Mantels aus der halsförmigen Verengung

¹ R. Dworzak und H. Ballezo, Mikrochemie 26 (1939): im Druck.

² Herstellerfirma: P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

durch ein weites Heberrohr aus. An der höchstgelegenen Stelle des Heberrohres ist ein Loch angebracht, um das Niveau des Wassers auf dieser Höhe konstant zu erhalten. Am Grunde des Mantels befindet sich das Lager der Turbinenachse in Form einer kleinen ausgezogenen Vertiefung. Darin bewegt sich die Achse des Turbinenrades. Oberhalb des Flügelrades erweitert sich der innere Tulpenteil blumenkelchartig und gewährt durch seitliche Löcher dem Wasser Zutritt in sein Inneres und somit auch zur Außenseite des Tiegels. Der Tiegel wird mittels einer Gummimuffe *G* festgehalten. Die halsförmige Verengung des Mantels umschließt mit einem nur kleinen Spielraum den oberen Tulpenteil, so daß sich dieser eben noch leicht bewegen kann. Das Wasser, welches kapillar dazwischentritt, vermittelt eine gute Beweglichkeit des drehbaren Teiles *T* und vermindert so die Reibung. Das Heberrohr hat den Zweck, das Wasser höher steigen zu lassen und dadurch auch den Tiegel wirksamer zu kühlen. Die Geschwindigkeit der Drehung hängt vom Druck und der Menge des einströmenden Wassers ab, doch übersteigt der Wasserverbrauch nicht den eines gewöhnlichen Kühlers.

Das einströmende Wasser treibt das Flügelrad und dreht infolgedessen den Tiegel. Bevor es wieder austritt, dringt es in das Innere des Tulpenteiles ein und bewirkt auf diese Weise ausgiebige Kühlung des Tiegels. Ein an einem Stativ fixierter dünner Glasstab, welcher in das Innere des rotierenden Tiegels reicht, rührt die Fällung durch.

Der Tulpenteil *T* kann herausgehoben werden, was das Einsetzen des Tiegels erleichtert. Als Antriebsmittel können neben kaltem Wasser auch Preßluft oder Wasserdampf dienen, wodurch es möglich wird, allenfalls auch bei Dampfhitze zu rühren.

Zusammenfassung.

Es wird eine Vorrichtung angegeben, die es gestattet, ohne Motor einen Tiegel in drehende Bewegung zu versetzen. Durch Fixierung eines Glasstabes kann der flüssige Tiegelinhalt gerührt werden. Je nachdem, ob als Antriebsmittel kaltes Wasser, Preßluft oder Dampf gewählt wird, erfolgt die Rührung entweder unter Kühlung oder in der Hitze.

Summary.

A device is described for rotating a crucible without employing a motor; the liquid contents of the crucible can be kept stirred by using a fixed glass rod. Stirring takes place with either simultaneous cooling or heating, dependent on the choice of cold water, compressed air or steam respectively as the source of power.

Résumé.

On décrit un appareil, qui permet de mettre en rotation un creuset sans moteur. On peut agiter, en remuant, le contenu liquid du creuset en fixant une baguette en verre (un agitateur). On choisit comme moyen motrice de l'eau froide, de l'air comprimé ou de la vapeur, selon qu'on veuille travailler au froid ou au chaud.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. A. Franke.

Ein praktischer Behelf zum Auswaschen von Niederschlägen mit dem Filtrat.

Von

H. Ballezo.

(Eingelangt am 27. Oktober 1938.)

Es kommt bei chemischen Makro- und Mikroanalysen öfters vor, daß man Niederschläge wegen ihrer großen Löslichkeit mit dem eigenen Filtrat waschen muß. Dabei kann man gewöhnlich das wiederholte

Öffnen der Absaugflasche, das vorsichtige Überspülen ihres Inhaltes in das Fällungsgefäß und das abermalige Verschließen der Flasche nicht vermeiden. Dieser Vorgang ist nicht nur zeitraubend und umständlich, sondern kann auch leicht eine wesentliche Fehlerquelle bilden. Den Versuch, dem abzuweichen, zeigt nebenstehende Vorrichtung¹ (Abb. 1). Sie besteht im wesentlichen aus einer Absaugprouvette, die an ihrem unteren Ende etwas verjüngt ist und einen mit einem Ablaufrohr versehenen Hahn trägt. Dieser Hahn gestattet nun, ohne Schwierigkeit nach Aufheben des Vakuums mittels des Dreiweghahnes *D* das Filtrat in das Fällungsgefäß² abzulassen und diesen Vorgang nach Belieben zu wiederholen. Das rückfließende Filtrat wird dabei zweckmäßig zum Abspülen der Gefäßwände benützt. Der enge Teil des Apparats besitzt außerdem noch

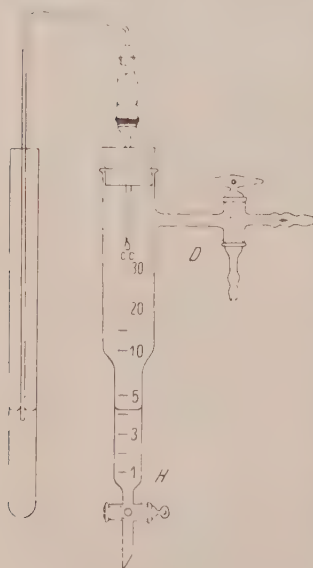


Abb. 1.

¹ Die hier beschriebene Vorrichtung wird von der Firma P. Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, hergestellt.

² Die Abbildung hat den Fall der Mikrofiltration unter Anwendung eines Fällungsröhrchens (Fällungsepruvette) und eines Filtrerröhrchens nach F. Pregl zum Gegenstand.

eine Einteilung in Kubikzentimeter, der weite Teil eine solche in Abständen von je 5 cm. Dadurch wird es möglich, das Filtrat zu messen und so den Niederschlag mit bestimmten, genau gemessenen Flüssigkeitsmengen zu waschen. Die Menge des Filtrates ist an und für sich unbeschränkt, da ja jeweils der Unterdruck aufgehoben und die Flüssigkeit abgelassen werden kann. Weiters eignet sich der Apparat zum Waschen von Niederschlägen mit verschiedenen Waschflüssigkeiten. Dabei kann man die einzelnen Waschflüssigkeiten gesondert auffangen und abmessen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß man jederzeit in der Lage ist, das Filtrat nicht nur in bezug auf seine Farbe, sondern auch auf seine Zusammensetzung in chemischer Hinsicht (Chlorfreiheit!) mühelos zu prüfen.

Setzt man statt des in der Abb. 1 gezeichneten *Preglschen* Mikrofilterröhrchens eine Makroabsaugtulpe mit Sintertiegel ein, so ist der Apparat in gleicher Art auch für die Makroanalyse verwendbar. Für den „Makro“-Gebrauch wurde der obere Teil der Eprouvette etwas erweitert und mit der 5-cm-Einteilung versehen. Der Gehalt der Eprouvette beträgt etwa 30 cm, ein Volumen, das wohl für beide Zwecke hinreicht.

Zusammenfassung.

Es wird eine Absaugeprövette beschrieben, die das Waschen von Niederschlägen mit Hilfe des Filtrates erleichtert. Sie stellt eine besondere Art einer Absaugvorrichtung dar, die man für Mikro- und Makrozwecke verwenden kann und mit der beliebig große Filtratmengen abgesaugt und gemessen werden können.

Summary.

A special type of suction apparatus is described, which simplifies the washing of precipitates by the help of the filtrate. The apparatus is suitable for use on both the macro and micro scales, and allows any desired quantity of filtrate to be drained off and measured without difficulty.

Résumé.

On décrit un tube à filtrer par aspiration qui facilite le lavage des précipités à l'aide du filtrat. Il figure une sorte spéciale d'un dispositif à filtrer, convenable à l'emploi microchimique et macrochimique, avec lequel on peut filtrer et mesurer sans difficulté autant de grandes quantités qu'on veut.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. A. Franke.

Eine Vorrichtung zum Auflösen kleiner Substanzmengen in der Hitze bei gegebenem Volumen.

Von

H. Ballezo.

(Eingelangt am 27. Oktober 1938.)

Bei den von mir gemeinsam mit *R. Dworzak* ausgeführten Kalium-Mikrobestimmungen, die in dieser Zeitschrift an anderer Stelle¹ beschrieben werden sollen, leistete uns die hier besprochene Vorrichtung² wertvolle Dienste. Sie fand hauptsächlich zur Auflösung von bestimmten Salzmengen und Niederschlägen in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen Anwendung.

Während man bisher von den Tiegelwandungen nur äußerst schwer Kristallkrusten, wie sie oft beim Eindampfen auftreten, durch Auflösen in einem vorgeschriebenen kleinen Volumen (z. B. höchstens 1,5 ccm!) entfernen konnte, wird dies durch die neue Apparatur ohne jede Schwierigkeit in kürzester Zeit ermöglicht.

Das bei unseren erwähnten Untersuchungen ursprünglich angewandte Verfahren war das folgende: Man setzte den Porzellantiegel, an dessen Innenwänden Kristallkrusten emporgekrochen waren, in einen passenden Aufsatz des Mikrowasserbades nach *W. Reich-Rohrwig*,³ fügte mit Hilfe einer Mikropipette die erforderliche Flüssigkeitsmenge hinzu und bedeckte den Tiegel mit einem Uhrglas oder einer unten mit einem Dorn versehenen Glaskugel.⁴ Dabei kondensierte sich die verdampfte Flüssigkeit teilweise wieder an dem aus dem Glasaufsatz herausragenden, nicht unmittelbar erhitzten Teil der Tiegelwandung. Die Auflösung der Salzkruke beanspruchte etwa eine Stunde. Da jedoch während dieses Zeitraumes auch der obere Teil des Tiegels warm geworden war, verdampfte wieder ein Teil der zum Auflösen benötigten Flüssigkeit, insbesondere

¹ *R. Dworzak* und *H. Ballezo*, *Mikrochemie* **26**(1939): im Druck.

² Sie wird von der Firma P. Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, hergestellt.

³ *W. Reich-Rohrwig*, *Mikrochemie* **12**, 189 (1933).

⁴ *F. Emich*, *Lehrbuch der Mikrochemie*. 2. Aufl., München 1926. S. 159.
— *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, *Mikrochemie* **12**, 288 (1933). — *F. Hecht*, *Amer. Journ. Science* [V], **27**, 324 (1934), Abb. 3.

bei Anwendung der mit Dorn versehenen Glaskugeln, welche nur in den seltensten Fällen einen dichten Verschuß bilden, da die wenigsten Porzellantiegel¹ einen genau kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Auch die Verwendung von Uhrgläsern konnte eine teilweise Verdampfung der Flüssigkeit nicht völlig verhindern, so daß es nicht möglich war, die Salzkruste in einem genau gemessenen Flüssigkeitsvolumen zu lösen, was bei unseren Untersuchungen unbedingt notwendig war und auch sonst in manchen Fällen erforderlich sein dürfte.

Diese Verdampfung der Flüssigkeit während des Auflöserns läßt sich nun dadurch verhindern, daß die Tiegelwandung von außen mittels eines spiralig um den oberen Teil des Tiegels gewundenen dünnen Zinnrohres abgekühlt wird, dessen Durchmesser klein gewählt wird, um eine größere Strömungsgeschwindigkeit zu erzielen. Die Verwendung von Zinn ergibt sich aus der guten Schmiegsamkeit und Wärmeleitung. Die erstere ist ein Erfordernis des erwähnten, nicht kreisrunden Querschnittes der Porzellantiegel, denen das Kühlrohr überall anliegen soll, so daß die Verwendung von Glas unzweckmäßig ist.

Der Apparat (Abb. 1) besteht aus drei Teilen, dem Druckregler *A*, der Kühlschlange *B* und dem Wasserbad-aufsatz *C* (für das Mikrowasserbad nach *W. Reich-Rohrwig*). Der Druckregler hat den Zweck, Druckunterschiede des Kühlwassers auszugleichen. Ein etwaiger Überdruck wird dadurch abgeschwächt, daß sich das in die Birne hineinspritzende Wasser darin ansammelt, das Volumen der eingeschlossenen Luft verkleinert und so den Druck im Innern erhöht. Dieser gesteigerte Druck innerhalb der Birne kann leicht an dem erhöhten Wasserstande erkannt werden und wirkt hemmend auf das nachströmende Wasser. Drosselt man nun die Wasserzufuhr, so kann als Folge unter Umständen zu wenig Wasser zufließen. In diesem Falle — der übrigens durch Überbeanspruchung der Wasserleitung leicht von selbst eintritt — sinkt der Wasserspiegel in dem Druckregler unter das Normalniveau, der freie Raum wird dadurch

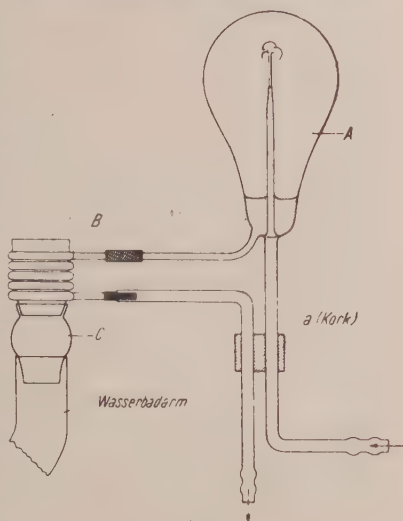


Abb. 1.

¹ Für längeres Erhitzen auf dem Wasserbad wurden wegen der besseren Gewichtskonstanz Berliner Porzellantiegel mit außen glasierter Bodenfläche verwendet.

vergrößert und der Druck mithin vermindert. Auf diese Weise wird jedoch der Wasserzutritt erleichtert. Kleine Druckdifferenzen, wie sie wohl bei jeder stärker beanspruchten Wasserleitung auftreten, werden solcherart automatisch geregelt. Es kann in den mit Wasser gefüllten Teilen der Leitungen des beschriebenen Apparates kein länger wührender Überdruck auftreten und somit auch keine Verbindungsstelle gesprengt werden. Ferner gestattet der Teil *A* des Apparates eine leichte Kontrolle des Wasserzuflusses. Er wurde daher auch anderweitig als Kühlwasserkontrolle verwendet. Der Wasserbadaufsatz *C* ist so beschaffen, daß der Porzellantiegel gerade 5 mm tief in den Dampfraum einsinkt. Um ihn einzusetzen, schiebt man zunächst die Zinnkühlschlange, welche durch Einspannen des Korkes *a* in ein kleines Stativ festgehalten wird, über den Wasserbadaufsatz und bringt sodann den Tiegel in die Kühlschlange.

Zusammenfassung.

Der in der vorliegenden Arbeit beschriebene Apparat gestattet eine wirksame Kühlung des oberen Teiles eines Mikrotiegels, dessen Boden gleichzeitig von unten her auf einem Wasserbad erwärmt wird. Dadurch gelingt es, Substanzen (Salzkrusten oder den Tiegelwandungen anhaftende Niederschläge) innerhalb kurzer Zeit (10 bis 20 Minuten) in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen zu lösen und, falls nötig, die Lösung sodann längere Zeit ohne Volumsänderung auf dem Wasserbad zu erwärmen.

Summary.

The apparatus described in the preceding paper renders possible the effective cooling of the upper portion of a micro-crucible, of which the bottom is being simultaneously heated on a water-bath. Substances, e. g. crusts of salts, or precipitates adhering to the walls of the crucible, can thereby be readily dissolved in from 10 to 20 minutes in a definite volume of liquid, and, if necessary, the solution may be warmed for a long time on the water-bath without undergoing a change in volume.

Résumé.

L'appareil, décrit dans le travail présent, permet une réfrigération très active de la part supérieure d'un micro-creuset, le fond duquel est chauffé en même temps d'en bas par un bain-marie. On réussit ainsi de dissoudre en peu de temps (10 à 20 minutes) des substances (des croûtes de sel, ou des précipités, adhérentes au creuset) dans un volume de liquide déterminé et, s'il est nécessaire, de chauffer alors la solution quelque temps au bain-marie sans changement de volume.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Vorstand: Prof. Dr. L. Kofler.

Eine Mikrobestimmung von Veronal in Blut und Liquor.

Von

R. Fischer.

(Eingelangt am 27. Oktober 1938.)

Über den Nachweis von Schlafmitteln, insbesondere Veronal, sind schon zahlreiche Arbeiten erschienen. Am besten und wohl in eindeutiger Weise lassen sich Veronal und die übrigen Schlafmittel mit Hilfe der Mikrosublimation nachweisen (s. *R. Fischer*,¹ *R. Fischer* und *O. Reisch*²). Diese Methode hat sich dem Verfasser in vielen Fällen von Schlafmittelvergiftungen, insbesondere mit Veronal, sehr gut bewährt. Es finden sich allerdings noch immer Autoren, die behaupten, daß bis heute keine wirklich rationelle Arbeit auf dem Gebiete des Nachweises der verschiedenen als Heilmittel gebrauchten Barbitursäuren vorliegt. *J. C. Jespersen* und *K. Th. Larsen*³ sprechen dabei von „Nachweis“ und stellen unter Verwendung von 0,2 bis 0,5 g Material Verbindungen einiger Barbitursäurederivate mit Xanthidol und p-Nitrobenzyl her. Es handelt sich in diesem Falle lediglich um makroskopische Identitätsreaktionen von Barbitursäurederivaten.

Was die quantitativen Bestimmungsverfahren betrifft, so liefert die Titration nach *L. Fuchs*⁴ bei Verarbeitungen von Organen und Harn praktisch verwendbare Ergebnisse, sofern die Menge des Veronals über 10 mg liegt. Die hier erzielbare prozentuelle Fehlergrenze ist naturgemäß geringer als bei einem anderen Mikroverfahren (*R. Fischer* und *A. Hauschild*⁵), wobei nur Mengen von durchschnittlich 100 bis 300 γ Veronal bestimmt werden. *H. Oettel*⁶ hat die Farbreaktion der Barbitursäure

¹ *R. Fischer*, *Mikrochemie* **10**, 409 (1932).

² *R. Fischer* und *O. Reisch*, *Ztschr. ges. exp. Medizin* **95**, 739 (1935).

³ *J. C. Jespersen* und *K. Th. Larsen*, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **275**, 28 (1937).

⁴ *L. Fuchs*, *Pharmaz. Presse* **39**; *Scientia Pharmaceutica*, Heft 9, S. 93 (1934).

⁵ *R. Fischer* und *A. Hauschild*, *Pharmaz. Monatsh.* **15**, 64 (1934).

⁶ *H. Oettel*, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **274**, 1 (1936).

mit Kobaltacetat und Lithiumhydroxyd, die schon vorher zur Erkennung von Barbitursäurederivaten herangezogen worden waren (*J. J. L. Zwicker*,¹ *K. Bodendorf*,² *W. Mohrschulz*³), zu einer approximativen Schnellbestimmung des Barbitatgehaltes im Harn auszubauen versucht. Prinzipiell ist dazu zu sagen, daß bei der Diagnose einer Schlafmittelvergiftung es vor allem wichtig ist, das eingenommene Schlafmittel zu identifizieren, um z. B. bei Vorhandensein von Veronal gleich mit der Bicarbonatinfusion beginnen zu können (*R. Fischer* und *H. Salzer*,⁴ *C. Henze*⁵). Trotzdem wäre eine schnelle Bestimmung von Barbitalen zu begrüßen. Eigene Versuche mit diesen Farbreaktionen ergaben jedoch, daß, wie auch *G. Sack*¹ betont, die auftretende Farbe unbeständig ist, Mißtöne ergibt und zu einem kolorimetrischen Vergleich wenig geeignet ist. Für die Farbreaktion wird völlige Wasserfreiheit der Reagenzien gefordert. Durch das Ausschütteln des Harns oder einer wäßrigen Flüssigkeit mit Chloroform wird dieses wasserhaltig und dieses Wasser stört scheinbar die Reaktion. Bezüglich der bei *Oettel* (s. Fußnote 6, S. 255) aufgestellten Rechnung sei noch erwähnt, daß die verschiedenen Barbitursäurederivate nicht die prozentuell gleiche Menge Barbitursäure enthalten: das Veronal z. B. 69,5%, das Noctal 44,3%.

Fischer und *Hauschild* (s. Fußnote 5, S. 255) haben erstmalig über Versuche zur Bestimmung des Veronals im Gehirn berichtet, wobei der aus dem Gehirn hergestellte Ätherextrakt im Schälchen auf dem Sublimationsapparat verdunstet und dann quantitativ auf ein Deckglas sublimiert wird. Das Sublimat wird sodann auf der Mikrowaage gewogen. Es handelt sich hierbei um Mengen von durchschnittlich 200 bis 300 γ , die bei dieser Arbeitsweise zur Wägung kommen. Später hat *Sack*⁶ für die Bestimmung des Veronals im Harn eine im Prinzip gleiche Methode angegeben. Das Veronal wird auf ein Glasschälchen sublimiert und dann zur Wägung gebracht. Die hierbei gewogene Menge schwankt hier zwischen 1 und 2 mg.

Im folgenden sei ein für Serienversuche brauchbares Verfahren beschrieben, um Veronal in Blut und Liquor zu bestimmen.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Extraktion des Veronals mit Äther aus dem Untersuchungsmaterial im Perforator, Reinigen des Ätherextrakts mit Adsorbentien, quantitative Sublimation auf ein Deckglas und Wägen des Sublimates auf der Mikrowaage. Die Vorbereitung

¹ *J. J. L. Zwicker*, *Pharmac. Weekbl.* 68, 975 (1931).

² *K. Bodendorf*, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 270, 290 (1932).

³ *W. Mohrschulz*, *Dtsch. Apoth.-Ztg.* 51, 1257 (1936).

⁴ *R. Fischer* und *H. Salzer*, *Wien. klin. Wchschr.* 49, 429 (1936).

⁵ *C. Henze*, *Dtsch. med. Wchschr.* Nr. 46, S. 1878 (1936).

⁶ *G. Sack*, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 183, 71 (1936).

des Blutes zur Extraktion geht folgendermaßen vor sich: Das durch Schütteln defibrinierte oder ungerinnbar gemachte Blut, im Einzelversuch etwa 2 ccm, wird durch Zusatz gleicher Teile destillierten Wassers hämolysiert und dann mit soviel einer Phosphatpufferlösung versetzt, daß ungefähr die siebenfache Menge der ursprünglichen Blutmenge an Flüssigkeit erhalten wird. Die Phosphatpufferlösung enthält 1% Natrium biphosphoricum (primäres Salz) mit einem Zusatz von etwa 0,4 ccm 1 m-Phosphorsäure und 0,05 g Cyankalium. Die Wasserstoffionenkonzentration der erhaltenen Lösung soll etwa das $p_H = 3,3$ bis 3,5 aufweisen. Das mit dieser Lösung versetzte Blut bleibt durch Wochen flüssig, flockt nicht aus und läßt sich in einem Perforator mit Äther leicht extrahieren oder auch im Scheidetrichter ausschütteln. Die Acidität der Lösung reicht aus, um das Veronal in Freiheit zu setzen und somit eine quantitative Extraktion zu gewährleisten.

Der zu dieser Extraktion verwendete Äther muß vorerst einer gründlichen Reinigung unterzogen werden. Käuflicher Äther enthält nämlich Substanzen, die bei der Sublimationstemperatur des Veronals flüchtig sind und die durch keine der üblichen Adsorptionsmittel, wie Kohle, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, zurückgehalten werden. Es wurde bei 30 ccm Äther in dem bei Sublimation in Betracht kommenden Temperaturintervall von 90 bis 150° ein Sublimat von etwa 50 γ Gewicht erhalten.

Die Reinigung des Äthers erfolgte durch Schütteln mit folgenden Lösungen: 1. Bicarbonat, Quecksilberchlorid (Reagens auf Vinyl nach dem DAB); 2. konzentrierte Bisulfatlösung; 3. Natriumcarbonatlösung; 4. Wasser: Sodann setzt man festes Natriumhydroxyd und Calciumchlorid zu und läßt 2 Tage in dunklen Flaschen stehen. Nach dieser Vortrocknung wird mit Natriumdraht behandelt und anschließend destilliert. Die Destillation hat in einem Schliffapparat zu erfolgen, wobei man einen mit Tonkugeln versehenen doppelten *Vigreux*-Aufsatz oder eine zum Teil mit Kugeln gefüllte Fraktionierkolonne verwendet. Der erhaltene Äther wird in dunklen Flaschen, mit etwas Natriumdraht versetzt, gut verschlossen aufbewahrt. Bei und nach der Destillation darf der Äther keinesfalls mit Korkstopfen in Berührung kommen. 30 ccm eines solcherart gereinigten Äthers geben kein auf der Mikrowaage wägbares Sublimat.

Mit diesem Äther wird das mit Phosphatpuffer gemischte Blut im Perforator extrahiert. Verwendet wurde hierbei die Type 123 G 1 der Firma Schott & Gen. Die Größe des Perforators richtet sich ganz nach der Menge des zur Verfügung stehenden Blutes. Mindestens muß er gegen 15 ccm fassen (2 ccm Blut siebenfach verdünnt). Gekühlt wird am besten mit einem gründlich gesäuberten Metallkühler. Der Siedekolben muß mittels eines Schliffes mit dem Abflußrohr des Perforators verbunden sein. Korke sind auch in diesem Falle absolut zu vermeiden. Kolben und Perforator müssen vorher mit Chromschwefelsäure gereinigt werden.

Nach etwa zweistündiger Extraktion wird der höchstens schwach gefärbte Äther mit einer Messerspitze frisch geglühten Natriumsulfats versetzt, durchgeschüttelt und nach einigem Stehen ein Gemisch von drei Teilen mit reinem Äther ausgewaschener Kohle und einem Teil frisch geglühten Magnesiumoxyds zugegeben und einige Minuten geschüttelt. Die Filtration erfolgt über einem kleinen Bauschen der Filtermasse „Theorit“, die ebenfalls vorher mit gereinigtem Äther ausgewaschen wurde. Um mit möglichst wenig Filtermasse auszukommen, verwendet man ein Rohr von etwa 10 bis 15 mm Lumen, das unten jäh verengt ist; vor den verengten Teil kommt dann die Filtermasse, wobei es zweckmäßig ist, dieselbe mit zwei Messerspitzen frischer Kohle zu beschicken und mit einigen Tropfen Äther zu befeuchten; man überzeugt sich so, ob der Theoritpfropfen klar filtrierte, sodann wird der Ätherextrakt von oben eingegossen. Auf diese Weise wird das quantitative Nachwaschen der Röhre und der Filtermasse erleichtert. Das Einengen des auf diese Weise erhaltenen Äthers erfolgt in einem kleinen Becherglas. Der Rest wird sodann bei einer Temperatur von etwa 80° in einem Schälchen des Sublimationsapparates (*R. Fischer*¹) verdunstet. Die quantitative Sublimation erfolgt bei 90 bis 150° ohne Vakuum auf ein rundes Deckglas (von 18 mm oder 20 mm Durchmesser). Das Deckglas wird nicht direkt auf die Platte aufgelegt, vielmehr legt man drei Deckglassplitterchen dazwischen, so daß der Abstand von der Plattenoberfläche etwa 0,2 mm beträgt. Während der Sublimation muß gekühlt werden, entweder durch eine Kühlvorrichtung, die von Brunnenwasser durchströmt ist und deren untere ebene Fläche mindestens 20 mm Durchmesser besitzt, oder durch Aufsetzen eines kleinen Becherglases, das mit etwas Alkohol beschickt wird. Der verdunstende Alkohol sorgt für Kühlung. Das als Rezipient verwendete Deckglas muß vorher mit Alkohol peinlichst gesäubert werden. Die Sublimation dauert, nachdem die Temperatur etwa 150° erreicht hat, eine halbe Stunde. Nach dieser Zeit wird das Deckglas abgenommen, das Sublimat unter dem Mikroskop betrachtet, wobei die Reinheit der Kristalle ohne weiteres festgestellt werden kann. Um sich zu vergewissern, daß sich kein Veronal mehr im Sublimationsschälchen befindet, legt man ein frisches Deckglas auf und prüft nach einer Viertelstunde, ob ein Anflug von Kristallen entstanden ist. Sollte dies ausnahmsweise der Fall sein, dann wägt man auch dieses Sublimat, wie nachstehend beschrieben.

Die Wägung erfolgt sofort auf der Mikrowaage, da das dünne Deckglas auf einem Metallblock rasch die Temperatur des Waagekastens angenommen hat. Hernach wird das Deckglas mit Alkohol abgewaschen und dadurch das Veronal entfernt. Die Wägung des Deckglases erfolgt in 2 Minuten, bis dahin hat dasselbe wieder die Temperatur der Waage

¹ *R. Fischer*, Mikrochemie 15, 247 (1934).

angenommen. Da bei dieser Art des Vorgehens die zeitliche Differenz zwischen den beiden entscheidenden Wägungen nur wenige Minuten beträgt, braucht eine Änderung des Nullpunktes nicht befürchtet werden. Diesbezügliche Versuche mit Kontrollen innerhalb 5 Minuten ergaben Konstanz des Nullpunktes. Mit Rücksicht auf die möglichen Fehler erscheint es unzweckmäßig, Mengen unter 30γ für die Bestimmung zu verwerten. Bei den Versuchen soll man darauf sehen, daß durchschnittlich mindestens 100γ zur Wägung gelangen.

Die Arbeitsvorschrift kann wie folgt angegeben werden: Blut, mindestens 2 ccm, mit gleichen Teilen destillierten Wassers hämolysieren. Phosphatgemisch zugeben, im Perforator mit Äther extrahieren, Ätherextrakt mit Natriumsulfat trocknen, mit Magnesiumoxyd und Kohle versetzen, durch Théorit filtrieren, nachwaschen, Filtrat einengen, auf dem Sublimationsapparat verdunsten und zwischen 90 bis 150° der Sublimation unterwerfen. Nach Feststellung der Reinheit unter dem Mikroskop wägen (das Veronal abwaschen und das Deckglas wieder zurückwägen). Die Bestimmung läßt sich in insgesamt 6 Stunden durchführen, wobei bei entsprechender Einrichtung mehrere Proben nebeneinander verarbeitet werden können. Es wurden nun verschiedene Sorten Blut mit gemessenen Mengen Veronal versetzt und dann in oben beschriebener Weise untersucht.

Tabelle I.

Menge in ccm	Blut	Alter ¹	Zugesetztes	Gefundenes	Fehler in %
			Veronal in γ		
4	Rinder	8 Tage	200	192	4
3	„	14 „	160	156	2,5
4	„	frisch	250	233	6
2	„	„	70	67	4,3
2	Katze	8 Tage	150	140	6,7
2	„	14 „	100	95	5
3	Mensch	frisch	130	124	4
4	„	14 Tage	250	240	4

Aus der Aufstellung ist ersichtlich, daß bei dieser Methode der durchschnittliche Fehler bei etwa 4,6% liegt. Sollte der Fall eintreten, daß ein erhaltenes Sublimat noch verunreinigt ist — z. B. durch gleichzeitig verabreichte Medikamente, die selbst oder als Zersetzungsprodukte im Blut vorhanden sind und von Kohle nicht absorbiert werden —, dann kann noch eine zusätzliche Reinigung erfolgen. Da im allgemeinen Doppelbestimmungen durchgeführt werden, wird in diesem Falle beim Parallel-

¹ Unter Alter wird die Zeit bezeichnet, die das Blut mit Phosphatlösung gemischt bei Zimmertemperatur gestanden hatte.

versuch der bei der Extraktion erhaltene Äther im Kolben verdunstet, 4 ccm Wasser und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugegeben und der Kolben auf das kochende Wasserbad gestellt. Zur Vorsicht wird ein Rückflußkühler oder ein Kühlrohr aufgesetzt. Sodann setzt man in kleinen Portionen Kaliumpermanganat zu und trägt Sorge, daß die rote Farbe des Permanganats nach viertelstündigem Verweilen im siedenden Wasserbad nicht verschwindet. Der Kolbeninhalt wird nun abgekühlt und vorsichtig (Aufschäumen!) mit konzentrierter Superoxydlösung behandelt, bis eine klare und vollkommen farblose Flüssigkeit entsteht. Diese Flüssigkeit wird nach dem Abstumpfen des Säureüberschusses — so daß gerade kein Braunstein ausfällt — mit Äther extrahiert. Dies kann in einem Glasstopfenzylinder oder in einem Schütteltrichter erfolgen, wobei ein Einfetten des Hahnes natürlich unterbleiben muß. Dann wird der Äther mit Natriumsulfat versetzt und wie oben weiterbehandelt.

In derselben Weise wie Blut läßt sich auch der Liquor cerebrospinalis verarbeiten, wobei in frischem Zustand die Behandlung mit der Phosphatlösung fortfällt und der zur Verfügung stehende Liquor nach Zusatz etwa gleicher Teile konzentrierter Kochsalzlösung und dem Ansäuern mit 1 Tropfen Salzsäure mit Äther extrahiert wird. Sollte der Liquor längere Zeit aufbewahrt werden, dann ist ein Zusatz gleicher Teile der Phosphatmischung zweckmäßig. Der Äther wird dann in derselben Weise wie bei Blut weiterverarbeitet. Die beim Liquor erhaltenen Werte — es wurde hierbei lediglich menschlicher Liquor untersucht — zeigten folgendes Resultat:

Tabelle II.

Menge des Liquors in ccm	Zugesetztes	Gefundenes	Fehler in %
	Veronal in γ		
5	150	145	3
8	200	190	5
5	150	143	4,8
10	300	292	4
6	200	195	2,5

Verwendet wurde frischer oder wenige Tage alter menschlicher Liquor. Die geschilderte Methode gestattet, bei Versuchen an Tieren den Veronalgehalt des strömenden Blutes bei Probeentnahme von wenigen Kubikzentimetern zu messen, ferner kann diese Methode bei Vergiftungsfällen von Veronal gute Dienste leisten, indem man den Veronalgehalt in Blut und Liquor feststellt. Aus den gefundenen Werten kann dann bei bekannter Zeitspanne zwischen Punktion und Vergiftung auf die eingenommene Menge geschlossen werden.

Völlig ausgewertet können auf diese Weise erhaltene Resultate erst dann werden, wenn Anhaltspunkte vorliegen, welche Werte der Veronal-

spiegel in Blut und Liquor nach Einnahme einer bestimmten Menge Veronal im Laufe der folgenden Stunden aufweist. Bei vorliegender Veronalvergiftung wird sowohl von Seite der Klinik oder des Gerichtsarztes häufig die Frage nach der vermutlich verabreichten Menge des Schlafmittels gestellt. Diese Frage habe ich mit Rücksicht auf die große Anzahl bearbeiteter Fälle — seit neun Jahren waren es rund 70 — sehr oft mit ziemlicher Sicherheit beantworten können. Die Kontrolle war häufig durch die Aussage der inzwischen wieder hergestellten Patienten gegeben, da die zweite Unbekannte, die seit der Einnahme verstrichene Zeit, meist annähernd bekannt war. Derartige Untersuchungen, die naturgemäß nur beim Vorliegen eines größeren Materials von Vergiftungen, die genau bekannt sind, mit Erfolg durchgeführt werden können, seien einer späteren Mitteilung vorbehalten. Prominal (r-Methylphenyl-äthylbarbitursäure) dürfte sich auch auf diese Weise bestimmen lassen.

Im Anschluß daran sei noch über eine Trennung von Bernsteinsäure und Hippursäure von Veronal berichtet, die besonders bei Extraktion von Harn und Organen von Bedeutung ist. Die Hippursäure wird meist bei der Permanganatoxydation des primären Ätherextrakts entfernt, während die Bernsteinsäure bei dieser Behandlung praktisch unverändert bleibt.

Ihre Abtrennung erfolgt in einfacher Weise durch Adsorbentien, indem man den mit Natriumsulfat getrockneten Ätherextrakt durch eine Säule, beschickt mit Magnesiumoxyd, laufen läßt. Als oberste Schicht kann noch eine kleine Menge Natriumsulfat zugegeben werden. Für Mengen um 5 mg Substanz (Veronal), gelöst in etwa 20 bis 30 ccm Äther, genügt eine Säule von 5 bis 6 cm Höhe. Verwendung finden hierbei Glasröhren von 6 bis 7 mm Lumen und zirka 30 cm Länge. Die Glasröhre läßt man am Ende in der Flamme zusammenfallen, so daß das Lumen ziemlich jäh in eine etwa 1 bis 2 mm dünne Röhre übergeht, die als Auslauf dient. In das Ende der Röhre (vor der Verjüngung) bringt man eine kleine Menge des Asbestfiltermaterials Theorit, um einen Durchtritt des Pulvers zu verhindern, gießt dann eine Aufschwemmung des benötigten Magnesiumoxyds in Äther auf, läßt abtropfen und hilft allenfalls durch schwaches Saugen mit der Pumpe ein wenig nach. Starkes Saugen ist zu vermeiden, da sonst der Äther im unteren Teil des Rohres Blasen zu werfen beginnt und dadurch ein gleichmäßiges Abtropfen gestört wird. Wenn sich genügend Absorptionsmittel im Rohr befindet, dann sieht man darauf, daß der über der Säule stehende Äther nicht ganz abläuft, gießt nun die zu trennende Lösung von Bernsteinsäure und Veronal auf und läßt langsam ohne Saugen abtropfen. Gewaschen wird dreimal mit je 5 ccm Äther. Mit dieser Methode gelingt die Trennung von Veronal und Bernsteinsäure und das Veronal wird quantitativ erhalten. Eine Säule von 10 cm Höhe in einem Rohr von etwa 7 mm Lumen

hält 20 mg Bernsteinsäure sicher zurück, während dieselbe Menge Veronal nach dreimaligem Waschen quantitativ wieder gewonnen wird.

Auch Füllungen von Aluminiumoxyd mit Magnesiumoxyd im Verhältnis 4:1 oder Magnesiumcarbonat lassen sich zur Trennung gebrauchen. Verwendet man Aluminiumoxyd allein, dann wird primär aus Ätherlösung sowohl Veronal als auch Bernsteinsäure zurückgehalten. Will man Veronal gewinnen, dann muß beim Durchwaschen, ungefähr 20 bis 30% Alkohol zum Äther zugesetzt werden. Auch unter diesen Umständen läßt sich das Veronal gewinnen, während die Bernsteinsäure zurückgehalten wird.

Luminal kann auf dieselbe Weise von Bernsteinsäure getrennt werden, da das Luminal Magnesiumoxyd und Calciumcarbonat ungehindert passiert. Bei Verwendung von Calciumcarbonat als Fällung dürfen allerdings nicht mehr als 3 mg Bernsteinsäure vorhanden sein, was beim Arbeiten mit Mengen dieser Größenordnung kaum vorkommen dürfte.

Die Bernsteinsäure läßt sich nach dem Auflösen des Magnesiumoxyds in Salzsäure leicht durch gründliches Ausschütteln oder Perforieren mit Äther gewinnen und quantitativ bestimmen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, mit dem geringste Mengen Veronal in Blut und Liquor bestimmt werden können. Das Untersuchungsmaterial wird mit einer sauren Pufferlösung versetzt, um das Ausfallen des Bluteiweißes zu verhindern, und das Veronal im Perforator mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird nach der Trocknung mit Kohle und Magnesiumoxyd gereinigt, filtriert, im Schälchen verdunstet und der Rückstand im Sublimationsapparat der quantitativen Sublimation unterworfen. Die Mikrosublimatate werden auf der Mikrowaage gewogen. Der zur Extraktion verwendete Äther muß sorgfältig gereinigt werden. Die Fehlergrenze beträgt 2,5 bis 6,7% bei Blut (verwendet wurde Menschen-, Rinder- und Katzenblut) und 2,5 bis 4,8% bei Liquor, wenn Mengen von 70 bis 300 γ Veronal Verwendung fanden. Durch dieses Verfahren ist die Möglichkeit gegeben, abgesehen von tierexperimentellen Untersuchungen bei Vergiftungsfällen aus den in Liquor und Blut gefundenen Veronalmengen Schlüsse auf die Höhe der verabreichten Dosis zu ziehen.

Im Anschluß daran wird eine Trennung von Veronal und Bernsteinsäure mit Hilfe von Adsorptionsmitteln beschrieben.

Summary.

A procedure is described which renders possible the determination of minimal amounts of veronal in blood and „liquor cerebrosplanialis“ (spinal fluid). The material under examination is treated with an acid buffer solution to prevent separation of albumen from the blood, and the veronal extracted with ether. The extract, after drying, is purified by treatment with

charcoal and magnesia, filtered, the filtrate evaporated, and the residue sublimed quantitatively in a sublimation apparatus, the sublimate obtained being weighed on a micro-balance. It is necessary that only very carefully purified ether be used for the extraction. The limits of error range between 2,5 to 6,7% in the case of blood (blood from cattle, cats, and human beings was investigated) and between 2,5 to 4,8% in the case of „liquor cerebrospinalis“ (spinal fluid); in all cases quantities of veronal ranging from 70 to 300 γ were involved. The above procedure enables conclusions to be drawn (quite apart from vivisection experiments), from the quantities of veronal found in the „liquor“ and blood as to the magnitude of the original dose of the drug.

A separation of veronal from succinic acid with the help of adsorption agents is also given in the paper.

Résumé.

On décrit un procédé à l'aide duquel on peut déterminer les plus petites quantités du véronal dans le sang et dans le liquor. On ajoute une solution tampon (Pufferlösung) acide à la matière à essayer, pour éviter la précipitation des protéines du sang et on extrait le véronal au perforateur. L'extrait d'éther est purifié après séchage avec du charbon et d'oxyde de magnésium, filtré, évaporé en petite capsule et sublimé quantitativement dans l'appareil de sublimation. Les micro-sublimés sont pesés sur la microbalance. L'éther, employé pour l'extraction, doit être purifié très exactement. La limite d'erreurs est de 2,5 à 6,7% analysant le sang (on a essayé du sang d'homme, de vache et de chat) et de 2,5 à 4,8% analysant le liquor, quand on avait appliqué de 70 à 300 γ de véronal. Il est possible de calculer ainsi de la quantité de véronal, trouvée dans le sang ou dans le liquor, la dose administrée chez des intoxications.

A cet occasion on décrit encore la séparation du véronal de l'acide succinique à l'aide des moyens d'adsorption.

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag. Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel.

Dichtebestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen mit der Mikro-Auftriebswaage.

Von

E. Eigenberger.

(Eingelangt am 9. November 1938.)

Dichtemessungen von Flüssigkeiten sind in vieler Hinsicht aufschlußreicher als die chemische Untersuchung, in der Regel beanspruchen sie aber weit größere Substanzmengen als eine vollständige mikrochemische Analyse. Verf. war daher bemüht, eine Methode zu entwickeln, die eine Dichtebestimmung in Bruchteilen von Kubikzentimetern einer Flüssigkeit gestattet und verschiedenen, näher zu erörternden Anforderungen entspricht.

Betrachtet man die zwei Gruppen allgemein anwendbarer Methoden zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Eignung für geringe Flüssigkeitsmengen, so erweisen sich zwar die Pyknometermethoden als brauchbar,¹ doch wird die genaue Temperatur- und Volumeneinstellung um so schwieriger, je kleiner die Menge der Flüssigkeit und je größer ihr Dampfdruck ist. Für fortlaufende Dichteablesungen in geschlossenen Apparaten sind Pyknometermethoden ungeeignet. Die zweite Gruppe von Methoden, die Auftriebsverfahren, sind zwar für größere Flüssigkeitsmengen die weitaus bequemereren, für mikrochemische Zwecke aber solange nicht anwendbar, als der Senkkörper oder der Aufhängefaden den Oberflächenkräften der Flüssigkeit ausgesetzt ist. Es besteht somit ein besonderes Bedürfnis nach einer Methode zur Mikro-Dichtebestimmung, sowohl für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck als auch für fortlaufende Dichtemessungen in strömender Flüssigkeit und in geschlossenen Apparaten.

Von diesen Überlegungen ausgehend, entwickelte Verf. eine Auftriebswaage, wobei Waage und Senkkörper in die Flüssigkeit versenkt wurden, um Kapillarkräfte und andere Fehlerquellen völlig auszuschalten.

¹ Bezüglich eines Mikropyknometers für 2 bis 3 mg vgl.: Chem. Ztrbl. 1936 I, 3179.

Die Waage wurde als horizontale, einarmige Federwaage ausgebildet und besteht aus einem feinen Glasfaden, der die erforderliche Empfindlichkeit, Elastizität und Widerstandsfähigkeit vereinigt. Der daran befindliche Senkkörper ist gleichzeitig ein hohler Waagenarm und trägt innen einen Eisenkern als Laufgewicht. An dem der Glasfeder abgekehrten Ende trägt der Senkkörper einen Zeiger. Die Waage ist am Ende der Glasfeder an die Innenwand eines pipettenartigen Röhrchens angeschmolzen, wodurch die Stellung der Feder in der Horizontalen unverrückbar festgelegt ist (Abb. 1). Die Waage wird in der Flüssigkeit durch Verschiebung des Eisenkernes in der Weise ins Gleichgewicht gebracht, daß der Zeiger auf eine Nullstellung, die durch eine fixe Marke *M* gegeben ist, einspielt.¹ Alle Messungen erfolgen nach Einspielen des Zeigers in die Nullstellung und daher bei stets gleicher Beanspruchung der Feder-

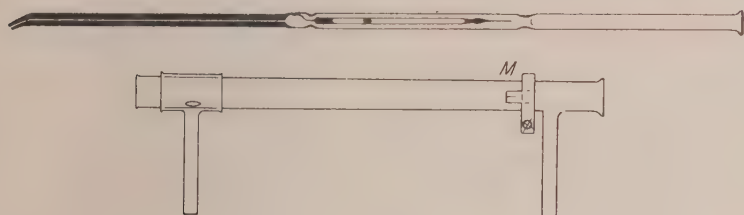


Abb. 1.

kraft. Gemessen wird die zur Erreichung der Nulleinstellung erforderliche Verschiebung des Laufgewichtes, welche Länge dem jeweils zu messenden spez. Gew. proportional ist. Hiermit wird die Messung auf eine *Längenmessung* zurückgeführt. Von der Genauigkeit, mit der diese ausführbar ist, hängt in erster Linie die Länge des Apparates und somit die zur Messung erforderliche Flüssigkeitsmenge ab. Da die Ausschläge der Federwaage über und unter den Nullpunkt nur sehr gering sein brauchen, beträgt der erforderliche Röhrchendurchmesser nur etwa 2,5 bis 3 mm. Das schmale pipettenartige Röhrchen, worin sich die Federwaage befindet, hat eine kapillarverengte Spitze und läßt sich durch Aufsaugen leicht füllen und reinigen. Nach Ausfließen der Flüssigkeit ist die Federwaage durch die Oberflächenkräfte der Flüssigkeitsreste „arretiert“ und gegen Stoß recht unempfindlich. Die für eine Dichtemessung erforderliche, sorgfältige Temperatureinstellung der Flüssigkeit wird dadurch erreicht, daß das Meßröhrchen in einem Kühlmantel durch strömendes Wasser auf gleicher Temperatur gehalten wird (eingehende Beschreibung weiter unten).

¹ Die Marke ist auf dem Kühlmantel in der entsprechenden Lage festzuklemmen (vergl. S. 271).

Der Meßvorgang.

Die horizontale Verschiebung des Eisenkernes als Laufgewicht kann bei gleichzeitiger schwacher Vibration schon durch sehr geringe Kräfte, z. B. magnetische Kräfte oder Komponenten der Schwerkraft, erfolgen. Vor und während der Messung läßt man genau temperiertes Wasser durch den Kühlmantel fließen. Hierfür empfiehlt es sich, das Wasser aus einem Thermostaten bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ$ mit Hilfe einer kleinen Zentrifugalpumpe zu entnehmen.

1. Verschiebung mittels Wechselstrommagneten.

Bei einer Meßgenauigkeit bis zu 0,02 mm kann ein kleiner Wechselstrommagnet die Bewegung des Laufgewichtes bewirken, der seinerseits wieder durch ein Schraubenmikrometer in genau meßbarer Weise verschoben wird.

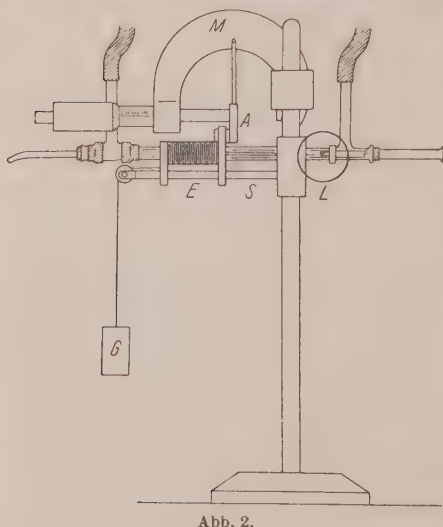


Abb. 2.

Ein kleiner hohlzylindrischer Wechselstrommagnet mit Polrichtung in Richtung der Zylinderachse wird über das Kühlrohr der Federwaage geschoben. Bei kurzer stoßweiser Einschaltung wird das Laufgewicht genau an die Stirnfläche des Elektromagneten angezogen und läßt sich somit durch einen kurzen Stromimpuls an jede Stelle des Waagenarmes dirigieren. Zur Verschiebung des Elektromagneten wird ein käufliches Schraubenmikrometer verwendet, das bei einem Meßbereich von 30 mm eine Teilung von 0,01 mm trägt. Soll ein Teil-

strich des Mikrometers etwa 0,0001 Einheiten des spez. Gew. entsprechen, beträgt der Meßbereich eines Apparates 0,3000 spez. Gewichtseinheiten. Wird eine geringere Meßgenauigkeit gefordert, läßt sich auch ein entsprechend größerer Meßbereich des Apparates erreichen.

Abb. 2 zeigt in schematischer Darstellung die Anordnung des Apparates. Starr am Stativ befestigt sind das käufliche Schraubenmikrometer *M*, ein Führungstab *S* für den Elektromagneten und die Lupe *L* mit Vorrichtung zur parallaxenfreien Beobachtung von Zeiger und Marke (Visiervorrichtung). Auf das Stativ in horizontaler Lage unverrückbar aufzuklemmen ist die Auftriebswaage mit dem darübergeschobenen Kühler. Der über einen zylinderförmigen Blechstreifen gewickelte Elektromagnet *E* läuft in genauer Führung

auf dem Stab S und ist zugleich über den Kühlmantel geschoben. Das Laufgewicht G bewirkt, daß der Magnet mit konstantem Druck bei A auf der Mikrometerschraube aufliegt. Der Anschlag A ist zurückklappbar, um den Magneten zurückgleiten zu lassen. Da selbst bei Wechselstrom etwas remanenter Magnetismus zurückbleibt, ist es nötig, den Magneten nach jeder Verschiebung des Laufgewichtes zurückgleiten zu lassen, bevor man die Zeigereinstellung beobachtet. Die Verschiebung des Eisenkernes durch den Magneten muß immer bei gleicher Schwimmerneigung erfolgen, man wählt hierfür z. B. die höchste Lage. Ratsam für eine gleichartige Verschiebung des Eisenkernes ist es ferner, den in den Netzstrom eingeschalteten Vorschalt-rheostaten so einzustellen, daß der Eisenkern in der oberen Schwimmerlage im Schwimmkörper gerade noch aufgehoben wird. Damit Anheben und Fallenlassen des Eisenkernes gemildert werden, empfiehlt es sich, den Tastschalter so zu bauen, daß beim Ein- und Ausschalten der Stromdurchfluß allmählich anwächst und abfällt (z. B. Kontaktschluß unter einer Schicht verdünnter Schwefelsäure).

2. Visiermethode.

Das Laufgewicht wird unter dem Einfluß magnetischer Kräfte oder der Schwerkraft verschoben und der Betrag durch Anvisieren auf einem Maßstab abgelesen. Um große Verschiebungen des Laufgewichtes zu erzielen und somit mit groben Meßgeräten, wie einer gewöhnlichen Schubleere, auszukommen, muß das Laufgewicht im Verhältnis zum Senkkörperdurchmesser klein sein. Im folgenden wird eine derartige Ausführungsform beschrieben, die für kleinere Dichtebereiche rasche und genaue Messungen ermöglicht¹ (0,1 mm entsprechen etwa 0,0001 Dichte-einheiten, Meßbereich etwa 30 mm).

Ein Senkkörper von einer Länge von 30 mm und einem Durchmesser von 1,3 mm trägt ein 2 mm langes Laufgewicht aus poliertem Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser. Vor der Auftriebswaage, die mit ihrem Kühlrohr unverrückbar am Stativ befestigt ist, befindet sich ebenso fixiert eine Schubleere, deren Schieber mittels Triebsschraube bequem verschoben werden kann. An der in Abb. 3 ersichtlichen Stelle V_1 trägt der Schieber eine Visiervorrichtung mit Lupe und einer auf ein Kunststofffenster eingeritzten Marke. Vor dem Zeiger der Auftriebswaage V_2 ist gleichfalls eine Marke mit Visiervorrichtung befestigt, die durch eine Lupe beobachtet wird. Zur Verschiebung des Eisenkernes wird ein kleiner Hufeisenmagnet mit gemshornförmigen Polschuhen über den Kühler gehängt, durch sanftes Klopfen läßt sich das Laufgewicht mit dem Magneten in jede Richtung dirigieren. Die Verschiebung des Eisenkernes erfolgt so lange, bis die Zeigerspitze (nach Zurückschieben des Magneten) in die Nullage einspielt, was bei einiger Übung sehr rasch erreicht wird. Abb. 3 zeigt die Anordnung der Mikroauftriebswaage zur fortlaufenden Dichtemessung von Vakuumdestillaten.

Zur *Eichung* des willkürlich angesetzten Maßstabes bedarf es zumindest zweier Messungen, einmal etwa mit Wasser, das andere Mal

¹ Die Anordnung ist der unter 1 beschriebenen durch die leichtere Herstellung und Handhabung überlegen.

mit einer Flüssigkeit von genau ermittelter Dichte, z. B. Alkohol. Aus den Ablesungen errechnet sich die Apparatenkonstante als Betrag des spez. Gew., der einer Verschiebung des Laufgewichtes um 1 mm entspricht. Mit Hilfe dieser Konstanten und der Kenntnis eines Skalen-

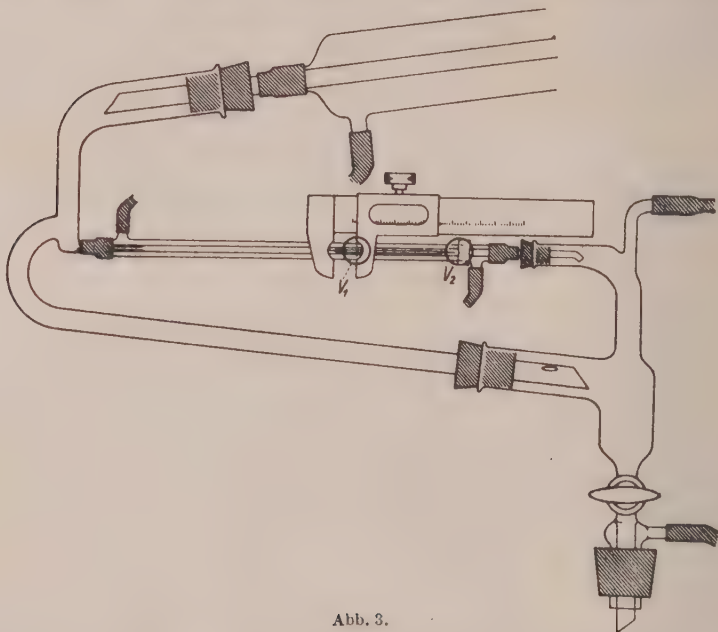


Abb. 3.

punktes (z. B. des Skalenpunktes für das spez. Gew. 1) kann man für jede beliebige Ablesung das zugehörige spez. Gew. in einfacher Weise berechnen.

1. Beispiel: Eichung.

	Spez. Gew. bei 15°C	Skalenablesung
Wasser	1,0000	9,15 mm
Wasser-Alkohol	0,8090	25,26 „
„ - „	0,9042	17,25 „

1 mm entspricht somit 0,01186, 0,01183, 0,01188 Einheiten des spez. Gew.,
im Mittel: 0,01186.

2. Beispiel: Dichtemessung eines Anilinöles (bei 15°).

Skalenablesung 6,88, also 2,27 mm Differenz gegen Wasser. Daher Dichte des Anilinöles: $2,27 \times 0,01186 + 1,0000 = 1,0269$. (15/15°).

Es empfiehlt sich, für jeden Apparat eine Eichskala auf Millimeterpapier anzulegen, mit der Millimeterteilung des Maßstabes und den zugehörigen spez. Gew.

Die Mikroauftriebswaage gestattet, Dichtemessungen mit gleicher Genauigkeit wie mit der *Mohrschen* Waage auszuführen, und zwar in Flüssigkeitsmengen von etwa 0,2 bis 0,5 ccm. Sie eignet sich für alle leicht beweglichen, nicht aber für viskose Flüssigkeiten, bei welchen die Bewegung der Waage in der Nähe des Nullpunktes allzu langsam erfolgt. Im hiesigen Laboratorium stehen Mikroauftriebswaagen seit 1½ Jahren in Verwendung. Bei der häufigen Kontrolle mit der *Mohrschen* Waage wurden niemals Abweichungen in den Werten festgestellt.

Die Methode ermöglicht laufende Dichtebestimmungen in *strömenden* Flüssigkeiten, sofern man dafür sorgt, daß die Strömungsgeschwindigkeit im Wägeröhrchen gering bleibt, was gewährleistet wird, wenn die Federwaage im Nebenschluß liegt (vgl. Abb. 3). Ferner muß man sich davon überzeugen, daß die strömende Flüssigkeit kein Drehmoment auf die Waage in der Nullstellung ausübt, nötigenfalls muß die Nullmarke verschoben werden. Wertvoll ist die kontinuierliche Dichtemessung in Destillaten bei der fraktionierten Vakuumdestillation von Gemischen von Flüssigkeiten, deren Dichten sich stärker als ihre Siedepunkte unterscheiden. In solchen Fällen kann man die Destillate unmittelbar nach der Dichte trennen.

Da sich der Mikroanalytiker der Herstellung der Mikroauftriebswaage unterziehen muß, wird anschließend eine Reihe gesammelter Erfahrungen über den Bau des Apparates beigefügt.

Herstellung der Mikroauftriebswaage.¹

Erfordernisse: Mikrobrenner mit 0,2 mm Düse ohne Luftzufuhr; Platindraht, in Glasstab eingeschmolzen; Pipettengefäß und Kühlmantel nach Abb. 1 oder 3; Laufgewicht. (Aus poliertem Eisendraht von 1 mm Dicke dreht man ein Zylinderchen von 2 mm Länge, dessen Stirnseiten man auf der Drehbank etwas abrundet und poliert.)

Aus einem frischen Weichglasproberöhrchen zieht man Kapillaren, unter denen man sich dünnwandige gleichmäßige Stücke von 1,3 bis 1,4 mm Außendurchmesser auswählt. In der spitzen Flamme des Mikrobrenners läßt man ein Ende einer solchen Kapillare zu einem Knopf zusammenlaufen, den man mit Hilfe des angesetzten Platindrahtes zu einer gleichmäßigen Walze von der Dicke des Röhrchens und 3 mm Länge auszieht. Nun führt man den polierten Eisenkern in das völlig trockene Röhrchen und schmelzt es in einer Länge von 30 mm sorgfältig zu einer kleinen Kuppe ab, die man mit Hilfe des Platindrahtes zu einem dünnen Stab auszieht. Diesen bricht man 2 bis 3 mm vor dem Röhrchenende ab und schmelzt daran etwas dunkles Eisenschmelzglas für den Zeiger an. Zur richtigen Belastung der Spitze bringt man nun den Senkkörper in ein Schälchen und

¹ Die Zahlenangaben gelten für eine Anzeige von etwa 0,0001 Dichte-einheiten pro 0,01 mm. Für eine Empfindlichkeit von rund 0,0001 Dichte-einheiten pro 0,1 mm gelten die Angaben S. 267.

gießt nacheinander einmal eine Flüssigkeit der unteren spezifischen Gewichtsgrenze ein, das andere Mal eine solche vom oberen Grenzwert jenes spezifischen Gewichtsbereiches, den der Schwimmer bestreiten soll, und prüft, ob der Senkkörper bei extremen Stellungen des Laufgewichtes sinngemäß

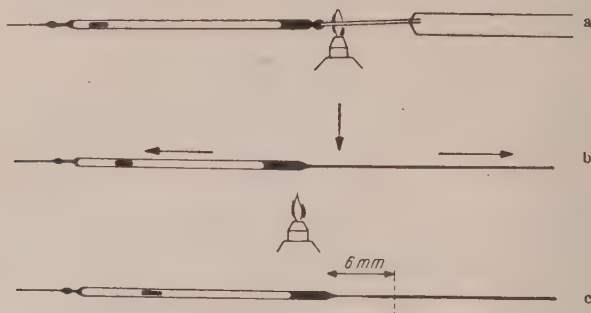


Abb. 4a bis c.

mit dem Zeigerende schwimmt bzw. untergeht. Nötigenfalls korrigiert man das Gewicht durch Anschmelzen oder Abziehen von etwas Glas an der Schwimmerspitze. Ist die Senkkörperspitze richtig belastet, zieht man das an der Spitze befindliche dunkle Glaskügelchen zu einem etwa 7 bis 10 mm langen feinen Zeiger aus. Um eine gut zentrierte Spitze zu erzielen, ist es hierbei nötig, die Hände auf die Tischplatte zu stützen und Kapillare und Platindraht genau in einer Geraden zu halten.



Abb. 4d.

Nun schmelzt man an die Spitze des von Glasresten sorgfältig gesäuberten Platindrahtes ein blasenfreies Kügelchen aus weichem frischem Glas und setzt dieses an das massive Ende der Kapillaren, das selbst nur mäßig erhitzt wird. Dadurch, daß man den Platindraht hinter dem Glas in der Mikroflamme erhitzt, bewirkt man das örtliche Verschmelzen des Glases (Abb. 4a). Hierauf wird durch Abziehen des Platindrahtes ein etwa 0,2 mm dickes, langes Stäbchen erzeugt. Der Schwimmer mit dem Stäbchen wird zwischen beide Hände gespannt und in der in Abb. 4b ersichtlichen Lage unter sanftem Zug von oben her der kleingeschraubten Flamme des Mikrobrenners genähert. Das Erweichen des Glases gibt sich durch ein plötzliches Nachgeben kund, worauf man sofort aus der Flamme rückt. Auf diese Weise wird das an der Ansatzstelle erweichte Stäbchen zu einer beliebig feinen, sich nach beiden Seiten pfriemförmig verdickenden Feder ausgezogen (Abb. 4c). Man prüft Feinheit und Kürze der Feder, indem man das Stäbchen vertikal hält und das Röhrchen frei fallen läßt. Die Feder darf durchaus nicht steif sein; je feiner sie ist, um so größer ist die Empfindlichkeit der Waage. Das Röhrchen muß peitschenartig völlig frei beweglich an dem vertikal gehaltenen Stäbchen schwingen können (Abb. 4d). Die Länge des verjüngten Teiles der Feder soll 3 bis 4 mm betragen; die Versuche zur Herstellung der Feder müssen so lange wiederholt werden, bis die Feder allen Anforderungen entspricht. Dann zwickt man den Glasstab an der in Abb. 4c bezeichneten Stelle ab und unterzieht die Federwaage einer Nachprüfung des Meßbereiches, am

besten in einem horizontal gehaltenen Röhrchen, das man nach Einführung der Federwaage mit den Prüfflüssigkeiten füllt.

Das pipettenartige Meßröhrchen besteht aus einem Glasrohr von 4 mm äußerem und 3 mm innerem Durchmesser, das, wie die Abb. 1 zeigt, an zwei Stellen durch Ausziehen auf 2 mm Innendurchmesser verjüngt wird.¹ Als Ansaugrohr wird eine 0,5-mm-Kapillare passender Stärke angeschmolzen. Das Kühlrohr von 6,5 bis 7 mm Außendurchmesser wird mittels mehrerer Schlauchstückchen über die Pipette geschoben und besteht bei der Methode der elektromagnetischen Verschiebung aus zwei Teilen, da der hohle Magnet über den Kühler geschoben werden muß. Die zur Einstellung erforderliche Marke kann z. B. auf durchsichtigen Kunststoff geritzt werden und wird mittels Klemmrings auf dem Kühlrohr in der geeigneten Stellung festgeklemmt. — In der horizontal liegenden, mit der abgebogenen Spitze nach oben gerichteten Pipette bringt man die Federwaage durch sanftes Klopfen an die richtige Stelle, und zwar muß das massive Ende etwa 1 mm vor der Einschnürung liegen. In dieser Lage schmelzt man das freie verdickte Federende an der Pipettenwand an, indem man mit der Mikroflamme an der betreffenden Stelle die Pipettenwand so lange erhitzt, bis das Glas einzusinken beginnt. Die freie Beweglichkeit wird in der mit Flüssigkeit gefüllten Mikroauftriebswaage mittels einer Lupe geprüft.

In gleicher Weise kann die Mikroauftriebswaage in der in Abb. 3 ersichtlichen Vorlage zur Vakuumdestillation nach der Dichte angebracht werden. Das vorgeschaltete Rohrstück dient zur völligen Temperaturangleichung des Destillates.

Zusammenfassung.

Dem besonderen Bedürfnis nach einer Methode zur Mikro-Dichtebestimmung, sowohl für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck als auch für fortlaufende Dichtemessungen in strömenden Flüssigkeiten und in geschlossenen Apparaten, wurde durch Entwicklung einer Mikroauftriebswaage entsprochen. Waage und Senkkörper befinden sich, zu einem Bestandteil vereinigt, in der Flüssigkeit. Die horizontale einarmige Federwaage besteht aus einem feinen Glasfaden, der daran befindliche hohle Waagenarm trägt innen einen Eisenkern als Laufgewicht. In der zu messenden Flüssigkeit wird durch Verschiebung des Laufgewichtes die Waage auf eine Nullstellung gebracht. Die Dichtemessung wird somit auf eine Längenmessung reduziert. Es werden zwei Methoden der Verschiebung und Längenmessung besprochen: 1. Einstellung des Laufgewichtes mittels eines Wechselstrommagneten, dessen Verschiebung durch ein Schraubenmikrometer erfolgt. 2. Visiermethode unter direkter Messung des Abstandes des mechanisch oder magnetisch verschobenen Laufgewichtes. Die Eichung erfolgt durch Messung an Flüssigkeiten bekannter Dichte. Die Mikroauftriebswaage eignet sich für leichtbewegliche Flüssigkeiten und kann zur fortlaufenden Dichtemessung

¹ Die eine Einschnürung hat den Zweck, axialen Stoß aufzufangen (gegen Zug ist die Feder weniger empfindlich), die andere zeigt an, wie weit die Flüssigkeitsfüllung erfolgen muß. Bei vorsichtiger Handhabung des Apparates sind beide entbehrlich.

in strömenden Flüssigkeiten, z. B. bei der fraktionierten Vakuumdestillation, verwendet werden. Anschließend werden Anleitungen zur Herstellung der Mikrauftriebswaage gegeben.

Summary.

A micro buoyancy balance has been devised to meet the requirements of micro density determinations made in volatile liquids, or for those cases where a number of consecutive determinations in flowing liquids contained in closed apparatus is needed. The balance and float are combined in a single piece. The horizontal single-armed spring balance consists of a fine thread of glass, the hollow balance arm carrying inside it a tiny granule of iron which serves as a rider. By shifting the rider the balance is adjusted to the zero position in the liquid whose density is to be determined; density determinations are thus reduced to a linear measurement. Two methods are discussed for shifting the rider and measuring the amount of displacement: 1. Adjustment of the rider by means of an alternating current magnet, operated through a micrometer screw. 2. A visual method with direct measurement of the extent to which the rider has been shifted. Calibration is effected by using liquids of known density. The micro buoyancy balance is suitable for use with mobile liquids, and can also be employed for consecutive determinations of density in flowing liquids, e. g. in fractional vacuum distillation. Instructions are given for making the balance.

Résumé.

Pour les besoins d'une méthode de micro-détermination de la densité, on a construit une micro-balance à force ascensionnelle pouvant être utilisée aussi bien pour les liquides à haute tension de vapeur que pour des déterminations successives dans des liquides en mouvement et dans des appareils fermés. Balance et corps submersible sont réunis dans le liquide en un seul élément. La balance à fléau unique et horizontal se compose d'un fil de verre très mince; ce bras, creux, renferme un noyau de fer servant de poids mobile. On règle la balance au zéro dans le liquide à mesurer, si bien que la mesure de densité est réduite à une mesure de longueur. Il existe deux méthodes pour effectuer le déplacement et mesurer la longueur: 1. On amène le poids mobile dans sa bonne position au moyen d'un électroaimant dont le déplacement se fait par une vis micrométrique. 2. Méthode visuelle par mesure directe de la distance du poids mobile repoussé, soit mécaniquement, soit par aimant. L'étalonnage de la balance se fait avec des liquides dont les densités sont connues. La micro-balance à force ascensionnelle convient aux liquides facilement mobiles et peut être employée pour la mesure permanente de la densité dans les liquides qui s'écoulent, par exemple lors d'une distillation fractionnée dans le vide. Sont encore mentionnées les instructions pour la fabrication d'une telle micro-balance.

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag. Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel.

Beitrag zur Mikro-Verbrennungsanalyse leicht flüchtiger Flüssigkeiten.

Von

E. Eigenberger.

(Eingelangt am 9. November 1938.)

Um eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck mikroanalytisch zu verbrennen, kann nach der von *F. Pregl* beschriebenen Arbeitsweise¹ verfahren werden. Hiernach wird die Substanz, in eine 50 mm lange Kapillare eingeschmolzen, in das Verbrennungsrohr gebracht. Während man den Teil des Verbrennungsrohres, der die Flüssigkeit beherbergt, kühlt, wird die Spitze der Kapillare durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner sanft aufgeblasen. Da sich bei diesem Vorgang aber nicht vermeiden läßt, daß die Dämpfe stoßartig austreten,² können leicht Analysenfehler entstehen. Für Stickstoffbestimmungen nach *Dumas* ist diese Arbeitsweise nicht anwendbar. Schon das Luftvolumen der langen Kapillare würde unkontrollierbare Fehler mit sich bringen. Überdies verteilt die Kupferoxydfüllung des Rohres jede lokale Anheizung über größere Bereiche und es ließe sich keine abgegrenzte Kühlung der Flüssigkeit erzielen.

Im folgenden wird eine Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe sich Mikro-*Dumas*-Verbrennungen tiefsiedender Flüssigkeiten sicher und leicht ausführen lassen. Die Anordnung läßt sich allgemein für Mikro-Verbrennungsanalysen leicht flüchtiger Substanzen verwenden. Die in die Kapillare eingeschmolzene Flüssigkeit befindet sich in einer dornförmigen Ausbuchtung des Verbrennungsrohres (s. Abb. 1). Sie ist dadurch besser vor Erwärmung geschützt und wird durch Berieselung oder Einsenken in Kältemischungen gekühlt. Während der Kühlung erfolgt die Öffnung der Kapillare an der Spitze mittels eines elektrisch geheizten Glühdrahtes, ohne daß eine Erwärmung der Flüssigkeit stattfindet. Durch

¹ *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl., S. 79 und 117. Berlin 1930.

² Ebenda, S. 80.

den Grad der Kühlung läßt sich die Intensität des Öffnungsdruckes beeinflussen. Die Kapillare ist so bemessen, daß sie neben der Flüssigkeitsfüllung nur ein völlig zu vernachlässigendes Luftvolumen enthält.

An ein Verbrennungsrohr aus gutem Hartglas von 400 mm Länge schmelzt man im Sauerstoffgebläse in 270 mm Abstand vom Schnabel des Rohres den erwähnten dornförmigen Ansatz an, der sich bei einer Länge von rund 17 mm nach außen zu verjüngt. In das aufgebörtelte Ende des Verbrennungsrohres wird ein Rohrstutzen von 25 mm Länge eingepaßt, der sich mittels eines übergeschobenen Schlauchstückes dicht in das Verbrennungsrohr einsetzen läßt. Durch den Rohrstutzen führend werden zwei Platinösen *O* eingeschmolzen, an deren Innenseiten zwei Kupferdrähte eingehängt werden. Auf die Kupferdrähte wurden vorher zwei kurze enge Röhrchen aus Bleiglas geschoben, die jetzt samt den eingehängten Drähten am Rohrstutzen bei *R* angeschmolzen werden, um

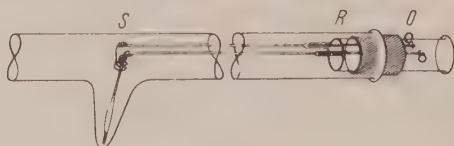


Abb. 1.

die Lage der Drähte zu fixieren. An den Kupferdrähten, die etwa 3 mm voneinander entfernt parallel verlaufen, wird eine konisch gewickelte Spirale *S* aus 0,2-mm-Platindraht befestigt.

Die Kupferdrähte sind so bemessen, daß sie mit ihren mit der Platinspirale verbundenen Enden genau über den Dorn des Verbrennungsrohres zu liegen kommen.

Die Anordnung wird folgendermaßen gehandhabt: Man wählt eine nach *Pregl* hergestellte Kapillare, die so klein ist, daß sie von der eingewogenen Substanz völlig bis zur Spitze erfüllt wird. Um die Kapillare zu verschmelzen, wird sie zur Wärmeabschirmung senkrecht in die Öffnung eines durchbohrten und nötigenfalls gekühlten Kupferblockes gestellt, so daß nur die fein ausgezogene Spitze herausragt. Diese wird durch Berührung mit der Flamme eines Mikrobrenners verschmolzen.

Der vordere Teil des mit dem Kühldorn versehenen Verbrennungsrohres wird in bekannter Weise gefüllt. Auf die bleibende Füllung gelangt bis vor den Dorn eine Füllung von grobem Kupferoxyd, die durch ausgeglühte Kupferwolle festgehalten wird. Nun bricht man einen Teil des Stieles der Kapillare ab und läßt diese, mit dem Stielende voraus, durch das Verbrennungsrohr in den Dorn gleiten. Hierauf setzt man den Rohrstutzen mit Heizvorrichtung in das Verbrennungsrohr ein und bringt die Spitze der Kapillare in die Glühdrahtspirale, indem man den Glasstutzen in der elastischen Gummidichtung in geeigneter Weise bewegt. In den

rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres füllt man nun grobes Kupferoxyd, das die Heizvorrichtung in ihrer Lage festhält. Nachdem man hierauf den Apparat in der bekannten Weise zusammengesetzt hat, läßt man den Kühldorn je nach der Flüchtigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit entweder durch kaltes Wasser berieseln oder taucht ihn in eine Kältemischung. Von beiden Seiten her schirmt man die Wärme durch Asbestscheiben ab.

Die Kontaktösen *O* werden mit der Stromquelle über einen Vorschaltwiderstand verbunden, der vorher so eingestellt wurde, daß der Glühdraht in lebhaftes Rotglut gerät. Sobald das System luftfrei ist, wird der Kontakt für einige Sekunden geschlossen. Das Aufschmelzen des Röhrchens kündigt sich durch Auftreten einer kurzen Blasenfolge im Azotometer an. Die Verbrennungsgeschwindigkeit wird durch Abstufung der Kühlung reguliert. Schließlich wird nach Entfernung der Kühlvorrichtung und Abtrocknen das Rohr in üblicher Weise durchgeglüht.

In ähnlicher Art verfährt man auch bei der Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Beispiele für Mikro-*Dumas*-Bestimmungen mit Äthylnitrit (Kp.: 17°).

Einwaage mg	N ccm	°C	Barometerstand mm	N gefunden %	N berechnet %
4,201	0,693	24	752,5	18,77	18,66
4,142	0,680	24	750,0	18,62	—
3,510	0,578	24	749,5	18,66	—
2,364	0,384	24	755,0	18,55	—

Zusammenfassung.

Die *Preglsche* Arbeitsweise zur mikroanalytischen Verbrennung von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck ist für Mikro-Stickstoffbestimmungen nach *Dumas* nicht anwendbar. Es wird eine Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe der Verbrennungsvorgang leicht flüchtiger Flüssigkeiten mit Sicherheit geleitet werden kann. Das Verbrennungsrohr beherbergt in einem leicht kühlbaren, dornförmigen Ansatz die mit der zu verbrennenden Flüssigkeit gefüllte kleine Kapillare, deren Spitze durch einen elektrisch geheizten Glühdraht aufgeblasen wird. Die Anordnung ist desgleichen für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes geeignet.

Summary.

Pregls procedure for the micro-combustion of very volatile liquids cannot be employed for the determination of nitrogen in these by *Dumas'* method. An arrangement is described in the paper which allows the combustion of easily volatile liquids to be carried out with certainty. The liquid is contained in a small capillary tube, which is itself inserted into a specially-shaped projecting part of the combustion tube, capable of being easily cooled; the point

of the capillary is blown out by heating it with an electrically-heated wire. The above arrangement is equally well adapted for the determination of carbon and hydrogen.

Résumé.

La méthode de *Pregl* (le mode de fonctionnement) pour la microanalyse par combustion des liquides à haute tension n'est pas utilisable pour la micro-détermination de l'azote après *Dumas*. On décrit un appareil à l'aide duquel le procédé de la combustion des liquides très volatiles peut être exécuté avec grande sûreté. Le tube à combustion contient un tube capillaire, rempli du liquide, dans un dépôt formé en épine, qui peut être facilement réfrigéré; le bout pointu du tube capillaire est ouvert par un fil recuit, chauffé électriquement. La même disposition est apte à la détermination du carbone et de l'hydrogène.

Aus dem Laboratorium des St. Lukács-Heilbades in Budapest.
Leiter: Chefarzt Dr. *Michael Dányi*.

Jodometrische Mikro-Kaliumbestimmungen im Serum.

Von

Susanne Dénes.

(Eingelangt am 11. November 1938.)

In der letzten Zeit wurden Wirkungen des Kaliums auf die physiologischen und auf die pathologischen Prozesse sowohl von der theoretischen als auch von der praktischen Wissenschaft anerkannt. Es ist daher wichtig, zur Serienbestimmung eine genaue, möglichst einfache, zu klinischen Zwecken geeignete, rasche und mit geringem Material ausführbare Bestimmungsmethode zu erhalten.

Eine solche Bestimmungsmethode ist die jodometrische Titration, die bei kleinen Quantitäten allein genug empfindlich ist. Diese Empfindlichkeit erkannten auch *A. Leulier* und *A. Bernard*,¹ welche in 2 ccm Plasma nach vorheriger Eiweißentfernung eine permanganat-jodometrische Bestimmungsmethode ausarbeiteten. Ebenso bestimmten *L. Jendrassik* und *F. Takács*² im Serum nach vorheriger Enteiweißung das Kalium. Zu ihren Bestimmungen verbrauchten sie eine große Serumquantität (etwa 10 ccm), wobei sie die Notwendigkeit der Eiweißausfällung zur quantitativen Gewinnung des Kaliums betonten.

Zu dieser Enteiweißung ist also eine größere Serummenge erforderlich. Ob nun die Viskosität die Kaliumbestimmung beeinflusst, prüfte ich auf folgende Weise: Ich löste 25 mg% Kalium in 0,5%iger Gelatine-lösung und bestimmte nach *B. Kramer*³ das Kalium, wobei die ganze Menge des gelösten Kaliums zurückerhalten wurde. Die die Viskosität erhöhende Wirkung der Gelatine, die ich als Serum-Eiweiß-Ersatz verwandte, hat daher keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung.

Ich bemühte mich, eine solche jodometrische Kaliumbestimmung auszuarbeiten, welche ohne Enteiweißung in einer kleinen Serummenge ein genügend genaues Ergebnis bietet. Zu diesem Zweck oxydierte ich

¹ *A. Leulier* und *A. Bernard*, Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 1663 (1934).

² *L. Jendrassik* und *F. Takács*, Mag. Orv. Arch. **36**, 10 (1935).

³ *B. Kramer*, Journ. biol. Chemistry **41**, 263 (1920).

den aus 0,5 ccm frischem Serum nach der *Kramer-Tisdallschen* Fällung¹ gewonnenen Niederschlag nach *Kramer* (s. Fußnote 3, S. 286) mit Permanganat, dessen Überschuß auf jodometrischem Wege ermittelt wurde.

Die auf Grund dieses Gedankenganges erhaltenen Versuchsergebnisse kontrollierte ich parallel mit Hilfe der *Kramerschen* Methode. Die Brauchbarkeit dieser Bestimmung überprüfte ich auch noch durch Vergleich der nach der jodometrischen Methode gewonnenen Werte der Kaliumlösungen mit bekanntem Kaliumgehalt mit den nach der *Kramerschen* Methode erhaltenen Werten. Die Ergebnisse stimmten gut überein.

Methodik.

Blutentnahme: Das aus der Vene entnommene, etwa 5 ccm betragende Blut wird möglichst rasch scharf zentrifugiert, damit aus den kaliumreichen roten Blutkörperchen kein Kalium in das Serum diffundieren kann. Nach Zentrifugieren kann man mit ungefähr 2,5 ccm Serum 4 bis 5 parallele Bestimmungen ausführen.

Lösungen: 1. *Kramer-Tisdallsches* Natriumkobaltinitritreagens.

Lösung A: 5 g Kobaltnitrit werden in 100 g destilliertem Wasser aufgelöst und mit 2,5 ccm Eisessig versetzt.

Lösung B: 24 g kaliumfreies Natrium nitrosum wird in 36 ccm destilliertem Wasser aufgelöst, was etwa 44 ccm Lösung ergibt.

Wenn wir zur gesamten Lösung A 42 ccm der Lösung B hinzufügen, erhalten wir das Natriumkobaltinitritreagens. Durch das Reagens wird mittels der Wasserpumpe Luft geblasen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen.

Die Lösung ist an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren; sie muß allmonatlich frisch hergestellt werden.

2. 20%ige Schwefelsäurelösung. Wir erhalten eine 20%ige Lösung, indem wir 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnen.

3. $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung. Diese muß aus $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung stets frisch hergestellt werden. Eine Titration ist nicht erforderlich.

4. 10%ige Jodkaliumlösung. Diese wird aus dem „pro analysi“-Präparat fallweise stets frisch ($\frac{1}{2}$ Stunde vor Ausführung der Bestimmung) hergestellt.

5. $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung. Sie wird wöchentlich frisch aus $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung hergestellt. Der Titer muß mit $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure von bekanntem Titer eingestellt werden.

6. 1%ige Stärkelösung. Diese wird aus Amylum solubile hergestellt.

7. $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäurelösung frisch verdünnt aus genau titrierter $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure. Die Verdünnung muß mittels einer kalibrierten Pipette sehr vorsichtig erfolgen.

¹ B. Kramer und F. F. Tisdall, Journ. biol. Chemistry 46, 339 (1921).

Bestimmung des Thiosulfattiters: Zu 2 ccm $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure von bekanntem Titer fügt man 0,5 ccm 20%ige Schwefelsäure, 0,5 ccm 10%ige frische Jodkaliumlösung sowie 1 Tropfen Stärke zu und titriert mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung von unbekanntem Titer aus der Mikrobürette bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

$$\text{Thiosulfattiter} = \frac{\text{ccm Oxalsäure} \times \text{Oxalsäurefaktor}}{\text{ccm verbrauchtes Thiosulfat}}$$

Kaliumbestimmung: Man bringt zu 0,5 ccm des auf obige Weise in der Zentrifuge gewonnenen Serums 1 ccm Natriumkobaltinitritreagens und läßt dieses nach Aufschütteln 1 Stunde lang stehen. Dann fügt man 1 ccm destilliertes Wasser hinzu, zentrifugiert während etwa 5 Minuten energisch und saugt die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vorsichtig ab. Zum Niederschlag läßt man 2 ccm destilliertes Wasser fließen, rührt mit einem Glasstab um, zentrifugiert neuerlich und saugt die Flüssigkeit ab. Dieser Vorgang des Waschens, Zentrifugierens und Absaugens wird noch zweimal wiederholt, dann setzt man zum Niederschlag 3 ccm $\frac{1}{100}$ n-Permanganat und 0,5 ccm 20%ige Schwefelsäure zu und stellt für 2 Minuten ins kochende Wasserbad. Sodann wird in kaltem Wasser gekühlt und mit 1 ccm Jodkaliumlösung versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehenlassen fügt man 1 Tropfen Stärke hinzu und titriert mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfat.

Falls im kochenden Wasserbad die rote Farbe des Permanganats verschwinden sollte, bringt man noch 0,5 ccm Permanganat in das Zentrifugenröhrchen und stellt dieses für eine weitere halbe Minute ins kochende Wasserbad.

Die Ermittlung der Leerwerte erfolgt zugleich mit der der Vollbestimmungen. In 2 bis 3 Röhrchen werden je 3 ccm Permanganat und je 0,5 ccm Schwefelsäure eingefüllt, worauf man sie für 2 Minuten ins kochende Wasserbad stellt, dann im kalten Wasserbad abkühlt, mit 1 ccm Jodkaliumlösung versetzt, 2 Minuten stehen läßt und hierauf unter Hinzufügen von 1 Tropfen Stärke mit Thiosulfat titriert.

Berechnung der Ergebnisse: (Die für die Leerwerte verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung minus den für die Vollbestimmungen verbrauchten) mal dem Thiosulfatfaktor mal 14,2 = mg% Kalium. Der Faktor 14,2 ergibt sich aus der Formel: $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Versuchsergebnisse.

Unter den zahlreichen ausgeführten Versuchen sind im Nachstehenden fünf angeführt, die aus Tabelle I, II und III ersichtlich sind.

In Tabelle I sind die aus menschlichem Serum gewonnenen Kaliumwerte aufgenommen, die nach der jodometrischen und *Kramerschen* Methode gleichzeitig bestimmt wurden. Die Bestimmungen wurden zum

Teil im Serum normaler, teils in dem an verschiedenen Erkrankungen leidender Individuen vorgenommen.

Tabelle I.

Nr.	Serum: Versuchsperson	Kramersche Methode: gef. mg % Kalium	Jodometrische Methode: gef. mg % Kalium	Unterschied in %
1	krank	32,07	32,00	— 0,21
2	normal	20,01	20,30	+ 1,4
3	„	20,73	19,97	— 3,8
4	krank	14,99	14,74	— 1,6
5	normal	20,11	20,32	+ 1,0

Mittelwerte der Differenzen: — 1,8%, + 1,2%

In der Tabelle II sind die in 25 mg%iger Kaliumlösung parallel sowohl nach der Kramerschen als auch nach der jodometrischen Methode bestimmten Werte angeführt. Die 25 mg%ige Kaliumlösung wurde durch Auflösung von 0,255 g Kaliumoxalat in 500 ccm destilliertem Wasser erhalten.

Tabelle II.
25 mg%ige Kaliumlösung (als Oxalat).

Nr.	Kramersche Methode: gef. mg % Kalium	Jodometrische Methode: gef. mg % Kalium	Unterschied in %
1	26,83	26,70	— 0,4
2	26,83	26,69	— 0,5
3	24,42	23,85	— 2,3
4	25,70	24,85	— 3,4
5	25,11	25,00	— 0,4

Mittelwert der Differenzen: — 1,4%

In der Tabelle III sind die mit einer 20 mg%igen Kaliumlösung erhaltenen Werte wiedergegeben. Die 20 mg%ige Kaliumlösung wurde durch Auflösen von 0,1905 g Kaliumchlorid in 500 ccm destilliertem Wasser bereitet.

Tabelle III.
20 mg%ige Kaliumlösung (als Chlorid).

Nr.	Kramersche Methode: gef. mg % Kalium	Jodometrische Methode: gef. mg % Kalium	Unterschied in %
1	20,44	20,99	+ 2,6
2	21,90	21,90	0
3	21,15	21,74	+ 2,7
4	20,69	20,72	+ 0,1
5	21,14	21,90	+ 3,5

Mittelwert der Differenzen: + 2,2%

Die Differenzen in Prozenten zeigen die Abweichung zwischen den nach der *Kramerschen* und den nach der jodometrischen Methode gewonnenen Werten.

Zusammenfassung.

Durch Ausfällung des Kaliums mit Hilfe des *Kramer-Tisdallschen* Reagens, Oxydation mittels Permanganat und jodometrische Bestimmung des Permanganatüberschusses erhält man Ergebnisse, die mit den nach der *Kramerschen* Methode erzielten Werten auf $-1,8$ bis $+1,2\%$ übereinstimmen.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß es mit ganz geringen Serummengen ausführbar ist und ohne Enteiweißung ausreichend genaue Resultate ergibt.

Summary.

By precipitation of potassium with *Kramer-Tisdall's* reagent, followed by oxidation with permanganate and iodometric determination of the excess of the latter, results are obtained which agree with those furnished by *Kramer's* method to within about 2%. The procedure has the advantage that it can be carried out with quite small amounts of serum, and yields sufficiently exact results without previous removal of albumen.

Résumé.

Par précipitation du potassium avec le réactif de *Kramer-Tisdall*, puis oxydation avec permanganate de potasse et dosage iodométrique de l'excès du permanganate de potasse on reçoit des résultats, qui s'accordent avec les résultats, obtenus par la méthode de *Kramer* de $-1,8$ à $+1,2\%$.

L'avantage de la méthode — décrite ci-dessus — est, qu'elle est applicable à des petites quantités de sérum et qu'elle donne des résultats suffisamment exacts sans désalbumination précédente.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.¹

Von

Edith Nadler.

I. Anorganische (präparative und analytische Chemie).²

- Aitkenhead, W. C. und Middleton, A. R.* (Purdue University, Lafayette, Ind.): Determination of germanium in minerals and solutions. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 633 (1938).
- Amelink, F.* (keine Ortsangabe): Identificatie van chloraten. *Pharmac. Weekbl.* **76**, 57 (1939). Ein Mikrokristallbild.
- Arnoux und Faujas, S.* (Société chimique de France, Section de Marseille): Techniques de semimicrodosage du cuivre dans les solutions pures et dans des milieux complexes. *Bull. Soc. chim. France* [5], **6**, 41 (1939).
- Beamish, F. E. und Dale, J.* (University of Toronto, Ontario, Ohio): Determination of palladium by means of potassium iodide. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 697 (1938).
- Brown, D. S., Robinson, R. R. und Browning, G. M.* (West Virginia Agricultural Experiment Station, Morgantown, W. Va.): Determination of small amounts of potassium. A simpler and more rapid variation of the sodium cobaltinitrite method. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 652 (1938).
- Burg, W. V.* (University of Toledo, Ohio): Direct titration of sulfate. Erythrosin as internal indicator. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 28 (1939). Zum Teil Halbmikromethode. Beschreibung der Titration von Chlorid und Sulfat nebeneinander.
- Evans, B. S.* (Research Department, Woolwich): A new volumetric process for vanadium. *Analyst* **63**, 870 (1938). Mikro- bis Halbmikromethode.

¹ Umfaßt die Literatur bis 1. März 1939.

² Durchgesehen werden vor allem: *Mh. Chem.*; *Ber. dtsch. chem. Ges.*; *Z. anorg. allg. Chem.*; *Z. analyt. Chem.*; *Z. physik. Chem.*; *Angew. Chem.*; *Chemiker-Ztg.*; *Österr. Chemiker-Ztg.*; *J. prakt. Chem.*; *Naturwiss.*; *Helv. chim. Acta*; *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*; *Chem. Weekbl.*; *J. chem. Soc. London*; *Analyst*; *Nature*; *C. R. Acad. Sciences*; *Bull. Soc. chim. France*; *Gazz. chim. Ital.*; *J. Amer. chem. Soc.*; *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.*; *J. Indian chem. Soc.*; *Bull. chem. Soc. Japan*; *J. Soc. chem. Ind. Japan*; *Tôhoku Sci. Rep.*, I. Ser.; *Inst. Phys. Chem. Research, Japan*, *Sci. Papers*.

- Evans, B. S.* (ebenda): A new volumetric process for tellurium. *Analyst* **63**, 874 (1938). Mikro- bis Halbmikromethode.
- Evans, B. S.* (ebenda): A new colour reagent for lead and its use as an indicator in the titration of various cations and anions. (Pb, Zn, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_5 .) *Analyst* **64**, 2 (1939). Mikro- bis Halbmikromethode.
- Hoar, T. P.* (The Metallurgical Laboratories, University of Cambridge): The rapid determination of phosphorus in mild steel. *Analyst* **63**, 712 (1938).
- Hurd, L. C.* und *Hiskey, C. F.* (University of Wisconsin, Madison, Wis.): The determination of rhenium. Estimation in pyrolusite. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 623 (1938). Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Rhenium neben großem Überschuß von Mangan.
- Jamieson, A. R.* und *Watson, R. S.* (Corporation of Glasgow, City Analyst's Department, 20, Trongate Glasgow, C. 1): The determination of minute quantities of gold in urine. *Analyst* **63**, 702 (1938).
- Karaoglanov, Z.* (Sofia, Bulgarien, Chemisches Institut der Universität): Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. III. Teil. Reaktionen der Anionen. *Z. analyt. Chem.* **115**, 305 (1939).
- Kirchhof, F.* (Mannheim-Rheinau): Empfindlicher Nachweis von organisch gebundenem Brom. *Kautschuk* **14**, 163 (1938). Nachweis von 0,5 mg Brom; die Reaktion kann auch zum Mikronachweis von Kupfer verwendet werden.
- Lux, H.* (Freiburg i. Br., Institut für Physikalische Chemie der Universität-München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule): Die Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen. *Z. anorg. allg. Chem.* **240**, 21 (1938).
- Mahr, C.* und *Ohle, H.* (Karlsruhe und Marburg, Chemisches Institut): Thioharnstoff in der quantitativen Analyse. III. Die Bestimmung des Thalliums in Gegenwart anderer Metalle. *Z. analyt. Chem.* **115**, 254 (1939).
- Ostroumov, E.* (Institute of Economic Mineralogy, Moscow, USSR.): Precipitation of nickel and cobalt sulfides in a crystalline state. By hydrogensulfide in the presence of pyridine. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 693 (1938). Halbmikromethode.
- Ostroumov, E. A.* und *Maslenikova, G. S.* (ebenda): Separation of cobalt and nickel from manganese. By hydrogen sulfide in a solution containing pyridine and pyridine salt of hydrochloric acid. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 695 (1938). Halbmikromethode.
- Peabody, W. A.* und *Fisher, R. S.* (Valentine's Meat-Juice Co., Richmond, Va.): Sulfate titration. Use of tetrahydrochinon in a semimicromethod. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 651 (1938).
- Rây, Priyadarajan und Dutt, Nihar, Kumar* (Calcutta, Anorgan.-chem. Laboratorium, University College of Science). Chinaldinsäure als analytische Reagens. III. Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber. *Z. analyt. Chem.* **115**, 265 (1939). Es werden Halbmikromengen von Zink neben bis fünfzigfach überwiegenden Mengen der oben genannten Elemente bestimmt.

- Ray, Th.* (Milwaukee, Wis.): A microchemical method for the determination of manganese by oxidation with potassium persulfate. A critical study of the persulfate method. *J. Lab. klin. Med.* **23**, 1304 (1938).
- Rogers, L. H.* (University of Florida, Agricultural Experiment Station, Gainesville, Fa.): Spectrographic microdetermination of copper. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 47 (1939). Anwendungsmöglichkeit auf biologisches Material.
- Sandell, E. B.* (University of Minnesota, Minneapolis, Minn.): A catalytic color reaction for tungsten. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 667 (1938).
- Shennan, R. J.* (The Sir John Cass Technical Institute, Jewry Street, London, E. C. 3): Quinaldinic acid as a reagent for copper, zinc, and cadmium. *Analyst* **64**, 14 (1939). Halbmikromethode.
- Simpson, C. T. und Chandlee, G. C.* (The Pennsylvanian State College, State College, Pa.): p-Hydroxy-phenylarsonic acid as a reagent for titanium and zirconium. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 642 (1938). Die Methode wird zum Teil auf Halbmikromengen angewendet.
- Taylor-Austin, E.* (British Cast Iron Research Association, 21—23, St. Pauls Square, Birmingham 3): The chromium compound of 8-hydroxy-quinoline. *Analyst* **63**, 710 (1938). Halbmikrountersuchungen.
- Truog, E. und Pearson, R. W.* (University of Wisconsin, Madison, Wis.): Iron determination in presence of titanium. Using zinc reduction. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 631 (1938).
- Wagenaar, G. H.* (keine Ortsangabe): Over formaldoxime als kleurreagens op eenige metalen. Manganbepaling in water en ijzer. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 641 (1938).
- van der Walt, C. F. J. und van der Merwè, A. J.* (Division of Chemical Services, Department of Agriculture and Forestry, Belvedere Street, Pretoria): Colorimetric determination of chromium in plant ash, soil, water, and rocks. *Analyst* **63**, 809 (1938).
- Werner, Annemarie* (Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig): Volumetrische Schwefelbestimmung nach *Carius*. *Angew. Chem.* **52**, 139 (1939).
- Wolff, R.* (keine Ortsangabe) (Travail du Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine): Méthode électrophotométrique de microdosage du magnésium dans les milieux biologiques. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1265 (1938). Bestimmung von Magnesiummengen, die zwischen 15 und 50 γ liegen.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.¹

- Bardan, D. und Scarlatescu, N.* (keine Ortsangabe): L'influence de l'humidité sur l'absorption des gaz de combat chlore, phosgène, et chloropicrine par le charbon actif. *Bull. Soc. chim. France* [5], **6**, 46 (1939).

¹ Durchgesehen werden vor allem: Die unter I angeführten Zeitschriften.

- Bull, H. B.* (Department of Chemistry, Northwestern University Medical School, Chicago): Monolayers of denatured egg albumin. *J. biol. Chemistry* **125**, 586 (1938).
- Dognon, A.* (Laboratoire de la Clinique médicale de l'Hôtel Dieu): Un procédé simple de dosage optique sans emploi d'étalons colorés. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 467 (1938).
- Engelhard, H. und Schillke, W.* (Berlin): Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* **86**, 213 (1939). Vergrößerungen.
- Küntzel, A. und Doehner, K.* (Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule, Darmstadt): Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke. 1. Lichtelektrische und ultramikroskopische Analyse der Verkleisterung. *Kolloid-Z.* **86**, 124 (1939). Vergrößerungen.
- Malkin, Th. und Meara, M. L.* (The University, Bristol): An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part IV. Symmetrical mixed triglycerides. $\text{CH}(\text{O} \cdot \text{COR}')(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COR})_2$. *J. chem. Soc. London* **1939**, 103. Mikrokristallbilder.
- Meyer, K. H. und Jeannerat, J.* (Genève, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université): Les propriétés de polymères en solution. X. Ultrafiltration de solutions de caoutchouc. *Helv. chim. Acta* **22**, 19 (1939).
- Müller, R. H.* (New York City, Washington Square College, New York, N. Y.): Photoelectric methods in analytical chemistry. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 1 (1939). Eine Zusammenfassung.
- Randall, Merle und Longtin, Bruce* (University of California, Berkeley, California): Determination of density differences. By the flotation temperature method. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 44 (1939). Beschreibung der Apparatur mit Abbildungen.
- Schwarz, K.* (I. Chemisches Universitätslaboratorium in Wien): Polargraphische Analysenvorschriften. *Z. analyt. Chem.* **115**, 161 (1939).
- Shead, A. C.* (University of Oklahoma, Norman, Okla.): Angular constants of microcrystalline profiles and silhouettes in the conclusive identification of substances. Octagons of a cinchophen hydrochloride hydrate and of silver dichromate. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 662 (1938).
- Swietoslawski, W.* (Physikalisch-chemisches Institut der Polytechnischen Hochschule, Warschau): Beitrag zur Kenntnis der Natur der vor-kritischen Zustände. *Kolloid-Z.* **86**, 145 (1939). Vergrößerungen.
- v. *Weber, U.* (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe): Genaue Bestimmung des Molekulargewichtes nach dem Prinzip der Gasverdrängung. *Angew. Chem.* **52**, 34 (1939). Beschreibung und Abbildung der Apparatur; zum Teil werden Halbmikroversuche ausgeführt.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).¹

- Amelink, F.* (keine Ortsangabe): Mikrochemische reacties van acedicon. *Pharmac. Weekbl.* **76**, 74 (1939).

¹ Durchgesehen werden vor allem: Liebigs Ann., Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von *Z. anorg. allg. Chem.* Siehe auch unter IV, VI, VII.

- Bowden, S. T.* (University College, Cardiff, University of Michigan, Ann Arbor): Free radical stability. Part I. The influence of the phenoxyl group on radical stability and merisation. *J. chem. Soc. London* **1939**, 26.
- Castiglioni, A.* (Turin, Institut für Warenkunde der Kgl. Universität): Über die Erkennung des Schwefelkohlenstoffes. *Z. analyt. Chem.* **115**, 257 (1939).
- Dietzel, R. und Stadelmann, L.* (Pharmazeutisches Institut der Universität Erlangen): Über die Zersetzlichkeit von Alkaloiden in wässriger Lösung. 9. Mitteilung. Die photochemisch-oxydative Veränderung von Kodein und Kodeinon. *Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. pharm. Ges.* **276**, 621 (1938).
- Chemische Methoden* voor de bepaling van vitamines en hare practische beteekenis. *Chem. Weekbl.* **35**, 558 (1938). 6 Vorträge, gehalten in der Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde, Amsterdam; 1. Vitamine A; 2. Vitamine B₁; 3. Vitamine B₂; 4. Vitamine C; 5. Vitamine D; 6. Wettelijke controle.
- Dumazert, Chr.* (Laboratoire A. Roche, Service de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille): Sub-microdosage de l'azote dans la matière organique par la méthode de *Kjeldahl*. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1405 (1938). Modifikation der Mikro-*Kjeldahl*-Methode von *Parnas* und *Wagner*; Stickstoffmengen zwischen 10 und 260 γ werden bestimmt.
- Dumazert, Chr.* (Société Chimique de France, Section de Marseille): Sur le sub-microdosage de l'azote dans la matière organique par la méthode de *Kjeldahl*. *Bull. Soc. chim. France* [5], **6**, 42 (1939). Gute Resultate; Serienbestimmungen möglich.
- Edwards, F. J., Nanji, H. R. und Chanmugam, W. R.* (Analytical Laboratories, Royal Dental Hospital, Leicester Square, London W. C. 2): A new method for the determination of starch. Part IV. The determination of dextrin in the presence of starch and sugars. *Analyst* **63**, 697 (1938).
- Enders, C. und Theis, K.* (Wissenschaftliche Station für Brauerei in München): Die Melanoidine und ihre Beziehungen zu den Huminsäuren. *Brennstoff-Chemie* **19**, 360 (1938). Beschreibung einiger Bestimmungsmethoden für Melanoidin.
- Furter, M. und Meyer, R. E.* (Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische Abteilung, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, und Wissenschaftliche Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel): Eine quantitative photometrische Bestimmung von Vitamin E. *Helv. chim. Acta* **22**, 240 (1939).
- de Graaf, H. und Boorsma, H. J.* (Rotterdam, Keuringsdienst van Waren): Is een quantitative bepalingmethode van vitamine C op grond van de furfuralvorming met sterk zoutzuur mogelijk? *Chem. Weekbl.* **35**, 692 (1938).
- Higasi, Tuneto, Mayeda, Shiro und Matsuoka, Hitoshi* (keine Ortsangabe): A new method for the detection of oxyaminobutyric acid and its

- distribution in various proteins. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **35**, 170 (1939).
- Hirschmann, H.* und *Wintersteiner, O.* (Department of Biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): Isoequilin A. J. biol. Chemistry **126**, 737 (1938).
- Hubard, St. S.* (Department of Chemistry, Cornell University, Ithaka): Reversible action of oxidised phenols in the deamination of certain amino acids. J. biol. Chemistry **126**, 489 (1938).
- Karrer, P.* und *Keller, H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Die potentiometrische Bestimmung der Tocopherole. Verhalten des d,l- α -Tocopherols bei der Belichtung. Helv. chim. Acta **22**, 253 (1939).
- Kirchhof, F.* (Mannheim-Rheinau): Empfindlicher Nachweis von organisch gebundenem Brom. Kautschuk **14**, 163 (1938). Nachweis von 0,5 mg Brom.
- Kofler, A.* (Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck): Mikroskopische Untersuchung der Mutterkornalkaloide. V. Ergometrin, Ergometrinin, Pseudoergotin, Ergocristin und Ergocristinin. Arch. Pharmaz. u. Ber. deutsch. pharm. Ges. **276**, 525 (1938). Eine große Anzahl von Vergrößerungen.
- Küßner, W.* (Alkaloid-Forschungs-Abteilung der Firma E. Merck, Darmstadt): Über Belladonin. Arch. Pharmaz. u. Ber. deutsch. pharm. Ges. **276**, 617 (1938). Mikrobilder der freien Base und des Hydrochlorids.
- Kuhn, R., Birkofer, L.* und *Quackenbush, F. W.* (Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie): Jodometrische Titration von SH-Gruppen; Mikromethode zur Bestimmung von Cystein und Methionin in Protein. Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 407 (1939).
- Looney, J. M.* (Worcester State Hospital, Worcester, Mass.): Tyrosine determinations. Science **88**, 593 (1938).
- Lorenz, A. J.* und *Arnold, L. J.* (California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, California): Standardization of 2,6-Dichlorphenolindophenol with ferrous compounds. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 687 (1938).
- Miller, B. F.* und *Muntz, J. A.* (Walter G. Zoller Memorial Dental Clinic and Department of Medicine of the University of Chicago, Chicago): A method for the estimation of ultramicroscopic quantities of lactic acid. J. biol. Chemistry **126**, 413 (1938).
- Nicloux, M.* (Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine): Sur le titrage final de l'ammoniaque dans la microméthode de *Kjeldahl*. C. R. Soc. Biologie **129**, 1171 (1938).
- Paic, M.* und *Deutsch, V.* (Institut Alfred Fournier, Service de M. Levaditi, Laboratoire de Physique): Microdosage colorimétrique des globulines. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1112, (1938). Schnellbestimmung des Globulins im Serum mit kleinen Versuchsmengen (0,1 cem).
- Raffy, A.* und *Mirimanoff, A.* (Laboratoire de Physiologie de M. le Professeur Portier, Institut Océanographique et Laboratoire de Physiologie de Nutrition de l'École des Hautes Études. Directeur: Mme.

- L. Randoïn): Extraction et cristallisation de la flavine d'un Ascomycète: *Eremothecium Ashbyi*. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1166 (1938). Vergrößerungen.
- Rao, Gopala, G. und Rao, Sandara, W. V. B. (Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India): A test for hydroxylamine and hyponitrous acid. Analyst **63**, 718 (1938). Note.
- Schäles, O. (Biochemisches Institut der Universität Kopenhagen): Ein wasserlösliches C-Hämin aus Blut. 3. Mitteilung. Z. physiol. Chem. **257**, 121 (1939). Zum Teil Halbmikroversuche.
- Sullivan, M. X., Milone, H. S. und Everitt, E. L. (Chemo-Medical Research Institute and Department of Physiological Chemistry, Medical School, Georgetown University, Washington): A rapid procedure for estimating the tryptophane content of casein. J. biol. Chemistry **125**, 471 (1938).
- Veitch, P. F. jr., Milone, H. S. und Everitt, E. L. (Department of Physiological Chemistry, Georgetown University, School of Medicine): The hydrolysis of sterol glucosides by emulsin. Science **88**, 551 (1938).
- Wachsmuth, H. (keine Ortsangabe): Détermination quantitative de l'iodomercurate de potassium par voie iodométrique: Application au dosage volumétrique de la morphine. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1419 (1938). Mikro- bis Halbmikromethode.
- Whitmore, W. F. und Gebhardt, A. J. (Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.): Microscopic identification of some important substituted naphthalenesulfonic acids. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 654 (1938). Einige Vergrößerungen.
- Zerban, F. W. und Sattler, L. (New York Sugar Trade Laboratory, New York, N. Y.): Analysis of sugar mixtures. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 669 (1938). Die Methoden finden auf Halbmikromengen Anwendung.
- Zimmermann, W. (Hygienisches Institut der Universität Breslau): Studie über die photometrische Vitamin-C-Bestimmung mit der Methylenblaumethode. Klin. Wschr. **17**, 1728 (1938).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).¹

- Ackermann, G. und Fuchs, H. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Über das Vorkommen von Histamin und anderen Basen in der Rinderlunge. Z. physiol. Chem. **257**, 153 (1939).
- Analytische Methoden in der Biochemie. Chem. Weekbl. **35**, 798 (1938). Eine Sammlung von Vorträgen von der Tagung der Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie te Leiden.
- Annau, E. und Erdős, T. (Institut für medizinische Chemie der Universität Szeged): Über Dehydrierung der Brenztraubensäure. III. Mitteilung. Z. physiol. Chem. **257**, 111 (1939).

¹ Durchgesehen werden vor allem: Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Biochemical J.; Bull. Soc. Chim. biol.; C. R. Soc. Biologie; J. biol. Chemistry; J. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

- Aubel, E.* (keine Ortsangabe): Sur l'oxydation, en anaérobiose, du cytochrome C réduit, par le *bacille coli* en présence de nitrate. C. R. Soc. Biologie **129**, 444 (1938).
- Baker, Zelma, Fazekas, J. F. und Himwich, H. E.* (Department of Physiology and Pharmacology, Albany Medical College, Albany): Carbohydrate oxidation in normal and diabetic cerebral tissues. J. biol. Chemistry **125**, 545 (1938).
- Bessey, O. A.* (Harvard Dental School and Department of Pathology and Biological Chemistry, Harvard Medical School, Boston): A method for the determination of small quantities of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in turbid and colored solutions in the presence of other reducing substances. J. biol. Chemistry **126**, 771 (1938).
- Berenstein, S.* (Laboratoire privé du Dr. M. Jeanneret, Lausanne): Sur le dosage du glutathion réduit. Schweiz. med. Wschr. **69**, 57 (1939).
- Bischoff, F.* (Chemical Laboratory, Santa Barbara Cottage Hospital, Santa Barbara): Chemical studies on the gonadotropic hormone of pregnant mare serum. J. biol. Chemistry **125**, 697 (1938).
- Bodnár, J. und Tankó, B.* (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen): Die Rolle des Phosphats bei der alkoholischen Gärung höherer Pflanzen. Z. physiol. Chem. **257**, 255 (1939).
- Corran, H. S. und Green, D. E.* (Department of Biochemistry, Cambridge): 287. The isolation of a flavo-protein from cow's milk. Biochemical J. **32**, 2231 (1938).
- Chargaff, E.* (Departments of biological Chemistry and Surgery, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): Studies on the Chemistry of blood coagulation. VII. Protamines and blood clotting. J. physiol. Chemistry **125**, 671 (1938).
- Chargaff, E.* (ebenda): Studies on the Chemistry of blood coagulation. VIII. Isolation of a lipid inhibitor of blood clotting from the spleen in a case of *Niemann-Picks* disease. J. biol. Chemistry **125**, 677 (1938).
- Cholak, J. und Story, R. V.* (Kettering Laboratories of Applied Physiology, University of Cincinnati, Ohio): Spectrographic analysis of biological material. Lead, tin, aluminium, copper and silver. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 619 (1938).
- Demole, V., Isler, O., Ringier, B. H., Salomon, H. und Karrer, P.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität und Wissenschaftliche Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Cie A. G., Basel): 7. Über Ester des α -Tocopherols. Helv. chim. Acta **22**, 65 (1939).
- Duckworth, J. und Godden, W.* (The Rowett Research Institute, Aberdeen): Determination of magnesium in biological materials. Interference of manganese. Analyst **63**, 805 (1938).
- Duffendack, O. S., Thomson, K. B., Lee, W. C. und Koppius, O. G.* (Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor): A method for the quantitative spectrochemical analysis of small amounts of biological material for sodium, potassium, calcium, magnesium, and lead. J. biol. Chemistry **126**, 1 (1938).

- Eger, W. und Morgenstern, V.* (Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M. und Pathologisches Institut der Universität Breslau): Experimentelle Untersuchungen zur Glykogenbildung im weißen und braunen Fettgewebe. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **191**, 76 (1939).
- Feulgen, R. und Grünberg, H.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Gießen): Quantitative Bestimmung des Plasmals (Plasmalogens) in lipoiden Gemischen und in Organen. Z. physiol. Chem. **257**, 161 (1939).
- Furter, M. und Meyer, R. E.* (Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische Abteilung, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, und Wissenschaftliche Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel): Eine quantitative photometrische Bestimmung von Vitamin E. Helv. chim. Acta **22**, 240 (1939).
- Gal, E.* (Laboratoire de Chimie biologique de l'Institut Solvay de Physiologie. Laboratoire d'Anatomie pathologique. Faculté de Médecine de l'Université de Bruxelles): Étude de l'action du cacodylate de soude et de la colchicine sur différentes déhydrogénases. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1188 (1938).
- Gaunt, R. und Hays, H. W.* (Washington Square College, New York University, Princetown University): The life maintaining effect of crystalline progesterone in adrenalectomized ferrets. Science **88**, 576 (1938).
- Glock, G. E., Murray, M. M. und Pincus, P.* (Physiological Laboratory, Belford College, and the Royal Dental Hospital, London): 270. The origine and significance of salivary phosphatase. Biochemical J. **32**, 2096 (1938).
- Gstirner, F.* (Honnef a. Rh.): Chemische Bestimmungsmethoden des Vitamins C. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 27, 34 (1939).
- Hammet, F. S. und Chapman, S. S.* (North Truro, Mass.): The quantitative unreliability of the nitroprusside test for —SH and —S—S—. J. Lab. clin. Med. **24**, 293 (1938).
- Harnapp, G. O.* (Universitäts-Kinderklinik der Charité, Berlin): Die Bestimmung von Calciumionenaktivitäten in biologischen Flüssigkeiten. Klin. Wschr. **17**, 1731 (1938). Eine Bemerkung zu dieser Arbeit: Laves, W. und Mulli, K. (Wissenschaftliche Laboratorien der Nordmarkwerke, Hamburg): Klin. Wschr. **18**, 133 (1939).
- Haury, V. G.* (Philadelphia, Pa.): Modification of the titan yellow method for the determination of small amounts of magnesium in biological fluids. J. Lab. clin. Med. **23**, 1079 (1938).
- Heubner, W. und Brockmeier, J.* (Pharmakologisches Institut, Berlin): Zur Frage der Dosenverteilung bei der Auswertung des Oestrone. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 355 (1939).
- Hevesy, G. C., Levy, H. B. und Rebbe, O. H.* (Institute of Theoretical Physics, University of Copenhagen): 279. The origin of phosphorus compounds in the embryo of the chicken. Biochemical J. **32**, 2147 (1938).

- Hinsberg, K. und Rodewald, W.* (Chemische Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin): Über die Wirkung von Porphyrin auf die Hypophyse, besonders auf die Melanophorenausschüttung. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **191**, 1 (1939).
- Hume, E. M., Nunn, L. Ch. A., Smedley-Maclean, J. und Smith, H. H.* (Lister Institute London): 281. Studies of the essential unsaturated fatty acids in their relation to the fat-deficiency disease of rats. *Biochemical J.* **32**, 2162 (1938).
- Hume, E. M.* (ebenda): Estimation of vitamin A. *Nature*, London **143**, 22 (1939).
- Karrer, P. und Keller, H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Die potentiometrische Bestimmung der Tocopherole. Verhalten des d,l- α -Tocopherols bei Belichtung. *Helv. chim. Acta* **22**, 253 (1939).
- Karrer, P. und Fritzsche, H.* (ebenda): Über die niederen Homologen des α -Tocopherols. Konstitutionsspezifität der Vitamin-E-Wirkung. *Helv. chim. Acta* **22**, 260 (1939). Tierversuche, die von Interesse sind.
- Kreitmair, H. und Sieckmann, W.* (Pharmakologisches Laboratorium von E. Merck, Darmstadt): Über 4,4'-dioxy- α,β -diäthylstilben, eine synthetische Verbindung mit der Wirkung des Follikelhormons. *Klin. Wschr.* **18**, 156 (1939). Vergrößerungen im Zusammenhang mit den Auswertungsergebnissen der Tierversuche.
- Loeser, A., Ruland, H. und Trikojus, V. M.* (Sydney) (Pharmakologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.): Darstellung, Eigenschaften und biologische Wirkungen von Derivaten (Äthern) des Thyroxins, Dijod-thyronins und Dijod-tyrosins. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **189**, 664 (1938).
- Lwoff, A. und Querido, A.* (Institut Pasteur, Service de Physiologie microbienne): Dosage de l'amide de l'acide nicotinique au moyen du test *Proteus*. Principe de la méthode. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 1039 (1938).
- Lund, H., Trier, E., Ottsen, M. und Elmby, A.* (Hygienisches Institut der Universität zu Kopenhagen): Ascorbinsäure, ein Vorstadium des C-Vitamins. *Klin. Wschr.* **18**, 79 (1939).
- Lund, H. und Trier, E.* (ebenda): Ascorbinsäure, ein Vorstadium des C-Vitamins. II. Eine neue Mikromethylenblaumethode zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure im Blutserum. *Klin. Wschr.* **18**, 80 (1939).
- Maisin, J. und Pourbaix, J.* (keine Ortsangabe): Influence des injections de peroxyde de diformaldéhyde sur l'activité de la catalase du sang. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 46 (1938).
- Meunier, P. und Meutzer, C. H.* (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences à l'Institut Pasteur [*M. Jarvillier*] et Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie [*M. R. Fabre*]): Sur le dosage de l'acide ascorbique dans le lait. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 1075 (1938).
- Mejerhof, O.* (Laboratoire de Physiologie du Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg, et l'Institut de Biologie physico-chimique à Paris): Sur

- la phosphorylation intermédiaire au cours de la glycolyse dans l'extrait cérébrale. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1335 (1938).
- Meyerhof, O.* (ebenda): Sur l'isolement de l'acide 3-glycéroaldéhyde-phosphorique biologique au cours de la dégradation enzymatique de l'acide hexose diphosphorique. (Deuxième mémoire.) *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1345 (1938).
- Meythaler, F.* und *Gerstenberg, H. W.* (Medizinische Universitätsklinik und Pharmakologisches Institut der Universität Rostock): Über den Einfluß des Insulins auf die Leber. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **191**, 505 (1939). Beschreibung einer Methode zur Mikrobestimmung der Galaktose, die eine Modifikation der Methode von *Somogyi* ist.
- Miller, B. F.* und *Muntz, J. A.* (Walter G. Zoller Memorial Dental Clinic and Department of Medicine of the University of Chicago, Chicago): A method for the estimation of ultramicro-quantities of lactic acid. *J. biol. Chemistry* **126**, 413 (1938).
- Morell, Th.* (Berlin): Ein neuer biologischer Vitamin B₁-Test. *Dtsch. med. Wschr.* **64**, 1722 (1938).
- Mühlbock, O.* (Pharmaco-therapeutic Institute, University, Amsterdam): A difference of effect between the oestrogenic hormones and diethylstilboestrol. *Nature, London* **143**, 160 (1939).
- McNaught, K. J.* (Chemistry Section, Department of Agriculture Wellington, New Zealand): The determination of cobalt in animal tissues. *Analyst* **64**, 23 (1939).
- Nicloux, M.* (Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine): Sur le titrage final de l'ammoniaque dans la microméthode de *Kjeldahl*. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 1171 (1938).
- Paget, M.* und *Berger, R.* (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté libre de Médecine et de Pharmacie): Sur une nouvelle réaction colorée de l'acide ascorbique (vitamine C). *C. R. Soc. Biologie* **129**, 960 (1938).
- Piéry, M., Enselme, J., Peschiera, C.* und *Nova, Marie-Antoinette* (keine Ortsangabe): Action de la saturation oxygénée du sang artériel sur la production de l'acide lactique par le muscle strié. *C. R. Acad. Sci.* **208**, 231 (1939).
- Rabinowitsch, L.* und *Wynne, A. M.* (Department of Biochemistry, University of Toronto, Toronto, Canada): Studies on pancreatic lipase. III. The activation of the washed enzyme by blood serum and other substances. *J. biol. Chemistry* **126**, 109 (1938).
- Rangier, M.* und *de Traverse, P.* (keine Ortsangabe): Sur le rouge de scatol urinaire. *C. R. Acad. Sci.* **207**, 1073 (1938).
- Rogers, L. H.* (University of Florida, Agricultural Experiment Station, Gainesville, Fla.): Spectrographic microdetermination of copper. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 47 (1939). Anwendungsmöglichkeit auf biologisches Material.
- Schapiro, E.* (Pharmaco-therapeutical Laboratory, University, Amsterdam): Synthesis of sexual hormones glycuronides. *Nature, London* **142**, 1036 (1938). Auswertung der erhaltenen Substanzen im Tierversuch.

- Schornmüller, J.* (Abteilung für Biochemie des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem): Über das Vorkommen von Vitamin B₂ (Lactoflavin). I. Mitteilung. Vitamin B₂ im Muskel. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 1 (1939).
- Selye, H.* (Department of Anatomy, Histology and Embryology, McGill University, Montreal): 267. Blood sugar and blood chloride changes in thyroid-ectomized rats following exposure to various damaging agents. Biochemical J. **32**, 2071 (1938).
- Smythe, C. V.* (Laboratories of the Rockefeller Institute for Medical Research New York): The utilization of pyruvic acid by bakers' yeast. J. biol. Chemistry **125**, 635 (1938).
- Stock, C. Ch., Perkins, Marie E. und Hellermann, L.* (Department of Physiological Chemistry, The Johns Hopkins University School of Medicine, Baltimore): Activation of enzymes. IV. The *Jack Bean* argininolytic enzyme. J. biol. Chemistry **125**, 753 (1938).
- Stock, C. Ch., Perkins, Marie E. und Hellermann, L.* (ebenda): Activation of enzymes. V. The specificity of arginase and the non-enzymatic hydrolysis of guanidino compounds. Activating metal ions and liver arginase. J. biol. Chemistry **125**, 771 (1938).
- Sturges, St. und Knudson, A.* (Department of Biochemistry, Medical Department of Union University, Albany Medical College, Albany): Application of the *Schoenheimer-Sperry* method to the determination of cholesterol and cholesteroesters in tissues. J. biol. Chemistry **126**, 545 (1938). Mikrokolorimetrische Methode.
- Supplee, G. C. und Bender, R. C.*, with the technical assistance of *L. C. Babcock* (The Borden Company Research Division, Bainbridge, New York): A standardized method for the determination of vitamin B₁. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 636 (1938).
- Theorell, H. und Swedin, B.* (Stockholm, Biochemische Abteilung des Medizinischen Nobelinstitutes): Mangan als Aktivator der Dioxymaleinsäureoxydase. Naturwiss. **27**, 95 (1939).
- Valette, G. und Cavier, R.* (Laboratoire de Pharmacie de l'Hospital Beaujou, Clichy): L'action de quelques savons alcalins, des sels biliaires et du digitonoside sur les mélanges de lécithine et de cholestérol. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1256 (1938).
- Weil-Malherbe, H.* (Cancer Research Laboratory, North of England Council of the British Empire Cancer Campaign, Royal Victoria Infirmary, Newcastle upon Tyne): 290. The formation of glucose from acetoacetic acid in rat kidney. Biochemical J. **32**, 2276 (1938).
- Weil, L. und Russel, M. A.* (Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia): Proteolytic activity of plasma, during tumor or embryonic growth in rats. J. biol. Chemistry **126**, 245 (1938). Beschreibung von Mikromethoden für die Bestimmung von Peptidase und Proteinase in sehr kleinen Mengen Blut.
- Weber, H. H.* (Münster in Westfalen): Muskeleiweißkörper und Eigenschaften des Muskels. Naturwiss. **27**, 33 (1939). Vergrößerungen und Röntgenbilder.

- Wolff, R.* (Travail du Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine): Méthode électrophotométrique de microdosage de magnésium dans le milieu biologique. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1265 (1938). Bestimmung von Magnesiummengen zwischen 15 und 50 γ .
- Worm, M.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Greifswald): Über Vorkommen und Menge von Cholin und von cholinhaltigen Lipoiden in der Galle. *Z. physiol. Chem.* **257**, 140 (1939). Es wird ein Verfahren zur Abtrennung von freiem Cholin aus Galle angegeben.
- Zapp, J. A. und Wilson, W.* (Department of Physiological Chemistry, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): Quantitative studies of carnosine and anserine in mammalian muscle. I. A method for the determination of carnosine and anserine. *J. biol. Chemistry* **126**, 9 (1938).
- Zimmermann, W.* (Hygienisches Institut der Universität Breslau): Studie über die photometrische Vitamin-C-Bestimmung mit der Methylenblaumethode. *Klin. Wschr.* **17**, 1728 (1938).

V. Medizinisch-chemische Methoden.¹

- Abramson, H. A. und Ochs, J.* (New York, N. Y.): Skin reactions. VI. A simple micromethod for the assay of histamin in mammalian blood. *J. Lab. clin. Med.* **24**, 398 (1939).
- Barac, G.* (Institut de Cliniques et Polycliniques Médicales, Professeur L. Brull, Université de Liège): Dosage colorimétrique de petites quantités de phosphore minéral dans l'urine. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1279 (1938). Modifikation der *Bell-Doisy-Briggs*-schen Methode.
- Brugsch, J. Th. und Sheard, Ch.* (Rochester, Minn.): Determination and quantitative estimation of the decomposition of chlorophyll in the human body. *J. Lab. clin. Med.* **24**, 230 (1938).
- Breuer, R. und Militzer, W. E.* (Avery Laboratory of Chemistry, University of Nebraska, Lincoln): A micromethod for the determination of iron in blood. *J. biol. Chemistry* **126**, 561 (1938).
- Cattell, McKeen und Civin, Helen* (Department of Pharmacology, Cornell University, Medical College, New York City): The influence of asphyxia and other factors on the serum potassium of cats. *J. biol. Chemistry* **126**, 633 (1938). Modifizierte Kaliumbestimmung (*Wenger-Cimerman-Rzymanowska-Shohl-Bennett*).
- Chrometzka, Fr. und Erlemann, Fr.* (Medizinische Klinik, Kiel): Blutdiastase. *Klin. Wschr.* **17**, 1674 (1938). Ausarbeitung einer neuen Arbeitsmethodik; Halbmikromethodik.
- Consolazio, W. V. und Talbott, J. H.* (Medical Clinic of the Massachusetts General Hospital and the Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard University, Boston): Modification of the method of *Shohl and Bennett* for the determination of potassium in serum and urine. *J. biol. Chemistry* **126**, 55 (1938).

¹ *Durchgesehen werden vor allem:* *Wien. klin. Wschr.*; *Wien. med. Wschr.*; *Klin. Wschr.*; *Münch. med. Wschr.*; *Dtsch. med. Wschr.*; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

- Davies, J. A. V.* (Boston, Mass.): A method of collecting small blood specimens. With special reference to micro-flocculation tests for syphilis. *J. Lab. clin. Med.* **23**, 1206 (1938).
- Dognon, A.* (Laboratoire de la Clinique médicale de l'Hôtel Dieu): Méthode optique simple de dosage de l'hémoglobine sans étalon coloré. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 469 (1938).
- Dubois, L., Barac, G. und Lambrechts, A.* (Institut de Clinique et Poly-clinique Médicales. Prof. L. Brull, Université de Liège): Dosage colorimétrique des sels biliaires dans le liquide duodénale. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1282 (1938).
- Edwards, H. T.* (Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard University, Boston): A simplified estimation of lactate in normal human blood. *J. biol. Chemistry* **125**, 571 (1938). Beschreibung der Apparatur.
- Evelyn, K. A., Malloy, Helga T. und Rosen, Ch.* (Department of Medicine, McGill University Clinic, Royal Victoria Hospital, Montreal, Canada): The determination of ascorbic acid in urine, with the photoelectric colorimeter. *J. biol. Chemistry* **126**, 645 (1938).
- Evelyn, K. A., Malloy, Helga T. und Rosen, Ch.* (ebenda): Micro-determination of oxyhemoglobine, methemoglobin and sulfhemoglobin in a single sample of blood. *J. biol. Chemistry* **126**, 655 (1938).
- Glass, J.* (Medizinische Klinik J. Pilsudski, Warschau): Quantitative chemische Methode zur Bestimmung des Mucin- (Schleim-) Gehaltes im Magensaft, Speichel und Sputum. *Klin. Wschr.* **17**, 1802 (1938). Erwiderung auf diese Arbeit: *Mahlo* (Hamburg): *Klin. Wschr.* **18**, 171 (1939).
- Gibson, J. G. 2nd, und Blotner, H.* (Medical Clinic of the Peter Bent Brigham Hospital and the Department of Medicine, Harvard Medical School, Boston): The determination of ethyl alcohol in blood and urine with the photoelectric colorimeter. *J. biol. Chemistry* **126**, 551 (1938).
- Gutschmidt, J.* (Chemisches Laboratorium des Staatskrankenhauses der Polizei Berlin): Spezifität der Blutalkoholbestimmung nach *Widmark*. *Klin. Wschr.* **18**, 58 (1939).
- Gosset, A., Jahiel, R. und Delaunay, Simone* (keine Ortsangabe): Étude du cycle évolutif d'une maladie pneumonique obtenu chez le lapin, par anaphylaxie locale, en partant de protéines endogenes modifiées. *C. R. Acad. Sci.* **208**, 140 (1939). Vergrößerungen.
- Joseph, N. R. und Stadie, W. C.* (John Herr Musser Department of Research Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): The simultaneous determination of total base and chloride on the same sample of serum by electrodialysis. *J. biol. Chemistry* **125**, 795 (1938). Beschreibung der Apparatur.
- Kamlet, J.* (Brooklyn, N. Y.): The determination of sulfonilamide in blood. *J. Lab. clin. Med.* **23**, 1101 (1938).
- Hohlweg, W. und Inhoffen, H. H.* (Hauptlaboratorium der Schering-A. G., Berlin): Pregneninolon, ein neues *per os* wirksames Corpus luteum-Hormonpräparat. *Klin. Wschr.* **18**, 77 (1939). Auswertungen. Vergrößerungen.

- Jamieson, A. R. und Watson, R. S.* (Corporation of Glasgow, City Analyst's Department, 20, Trongate Glasgow, C. 1): The determination of minute quantities of gold in urine. *Analyst* **63**, 702 (1938).
- Kahane, E. und Missbach, C.* (Laboratoire de la Faculté de Pharmacie de Paris): Recherches sur le sort des poussières dans l'organisme. VIII. Dosage approché des traces de charbon dans les tissus. *J. Chim. Pharmac.* **29**, 101 (1939).
- Kamlet, J.* (Brooklyn): The detection of acetone and acetoacetic acid in urine. *J. Lab. clin. Med.* **24**, 206 (1938).
- Lund, H. und Trier, E.* (Hygienisches Institut der Universität, Kopenhagen): Ascorbinsäure, ein Vorstadium des C-Vitamins. II. Eine neue Mikromethylenblaumethode zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure im Blutserum. *Klin. Wschr.* **18**, 80 (1939).
- Mirimanoff, A.* (Laboratoire botanique de la Sorbonne): Le dosage de la vitamine C dans l'urine. Est-il possible en présence d'arsénobenzène? *C. R. Soc. Biologie* **129**, 292 (1938).
- Northup, D., Hawk, F. L. und Andes, J. E.* (Morgantown, Va.): Photoelectric colorimetry. II. Quantitative determination of blood non-protein nitrogen, urea, creatinine, creatin, guanidine and amino acids. *J. Lab. clin. Med.* **24**, 432 (1939). Bestimmung obiger Substanzen im Blut.
- Noyons, E. C.* (Eindhoven, Laboratorium R. K. Binnen-Ziekenhuis): Onderzoekingen over de quantitative bepaling van kreatinine en kreatin. I. Bepaling in urine. *Chem. Weekbl.* **36**, 63 (1939).
- Oberst, F. W.* (Lexington, Ky.): The determination of morphine in the urine of morphine addicts. *J. Lab. clin. Med.* **24**, 318 (1939). Beschreibung einer neuen kolorimetrischen Methode.
- Païc, M. und Deutsch, V.* (Institut Alfred Fournier, Service de M. Levaditi, Laboratoire de Physique): Microdosage colorimétrique des globulines. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 1112 (1938). Schnellbestimmung des Globulins im Serum in kleinen Versuchsmengen (0,1 cem).
- Palmer, W. W., Leland, Jessica, P. und Gutman, A. B.* (Department of Medicine, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, and the Presbyterian Hospital New York): The microdetermination of thyroxine in the thyroid gland of the new-born. *J. biol. Chemistry* **125**, 615 (1938).
- Pett, L. B.* (Department of Biochemistry, University of Alberta, Edmonton): A rapid visual test for vitamin A deficiency. *Nature, London* **143**, 23 (1939).
- Peysonneau, M. J.* (Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie): Recherches sur le sort des poussières dans l'organisme. V. Imprégnation siliceuse du poumon normal. *J. Pharmac. Chim.* **29**, 49 (1939).
- Peysonneau, M. J.* (ebenda): Recherches sur le sort des poussières dans l'organisme. VI. Imprégnation siliceuse du poumon normal. *J. Pharmac. Chim.* **29**, 53 (1939).
- Polonovski, M. und Briskas, S.* (Service de Biochimie médicale de la Faculté de médecine): Rôle du cuivre dans la régénération de l'hémo-

- globine et des hématies au cours de l'anémie provoquée chez les rats. C. R. Soc. Biologie 129, 379 (1938).
- Polonovski, M. und Briskas, S.* (ebenda): Rôle du fer dans la régénération de l'hémoglobine et des hématies au cours de l'anémie provoquée chez les rats. C. R. Soc. Biologie 129, 382 (1938).
- Polonovski, M. und Briskas, S.* (ebenda): Contribution à l'étude de l'action hémopoïétique du zinc, du manganèse et du nickel. C. R. Soc. Biologie 129, 493 (1938).
- Potter, V. R., Elvehjem, C. A. und Hart, E. B.* (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison): Anemia studies with dogs. J. biol. Chemistry 126, 155 (1938).
- Reith, J. F. und van Dijk, C. P.* (Utrecht, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid): De mikroloodbepaling in urine. Chem. Weekbl. 35, 671 (1938).
- Rubin, S. H.* (Department of Chemistry, College of Medicine and Department of Biological Chemistry, Graduate School, New York University, New York): The determination of the buffer alkali in cutaneous blood. J. biol. Chemistry 126, 679 (1938).
- Rytand, D. A.* (San Francisco, California): A simple rapid method for the determination of total protein and albumin concentrations in blood, plasma, serum, or other body fluids. J. Lab. clin. Med. 24, 439 (1939).
- Ray, Th. W.* (Milwaukee, Wisconsin): A microchemical method for the determination of manganese by oxidation with potassium persulfate. A critical study of the persulfate method. J. Lab. clin. Med. 23, 1304 (1938).
- Schroeder, H.* (München): Wie groß ist der tägliche Vitaminbedarf des Menschen? Dtsch. med. Wschr. 64, 1693 (1938).
- Schwartz, A., Riegert, A. und Bricka, Marguerite* (Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine): Contribution au microdosage des imidazols en particulier de l'histidine, dans le sérum sanguin. C. R. Soc. Biologie 129, 1159 (1938).
- Shipley, R. A. und Long, C. N. H.* (Laboratory of Physiological Chemistry, Yale University, School of Medicine, New Haven): Studies on the ketogenic activity of the anterior pituitary. I. The relation of ketonæmia to ketonuria in the rat. II. A method for the assay of the ketogenic activity. III. The nature of the ketogenic principle. Biochemical J. 32, 2242 (1938). Beschreibung einer Mikromethode für die Bestimmung von Aceton im Blut.
- Sinclair, H. M.* (Department of Biochemistry, Oxford): 283. The estimation of vitamin B₁ in blood. Biochemical J. 32, 2185 (1938).
- Smadel, J. E.*, with the technical assistance of *G. de Mello* (New York, N. Y.): A simple method for the qualitative determination of urinary protein. J. Lab. clin. Med. 23, 1209 (1938).
- Smelo, L. S., Kern, F. M. und Drabkin, D. L.* (Department of Physiological Chemistry, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): Determination of saccharoids and the relationship of the

- saccharoid content of the blood to diet and drugs. J. biol. Chemistry **125**, 461 (1938).
- Steinitz, K.* (Department of Internal Medicine of Istanbul University, Guraba Hospital, Istanbul, Turkey): A colorimetric method for the determination of inulin in blood, plasma and urine. J. biol. Chemistry **126**, 589 (1938).
- Villela, G.-G.* (Laboratoire de Chimie physiologique dans l'Institut Oswald Cruz, Rio de Janeiro): Sur l'emploi du test du *Phycomyces* pour le dosage de l'aneurine dans l'urine. C. R. Soc. Biologie **129**, 989 (1938).
- Vogelenzang, F. H.* (keine Ortsangabe): Het voorkomen van zink in mensenbloed. Pharmac. Weekbl. **76**, 89 (1939).
- Walker, B. S.* (Boston, Mass.): The iron of human blood serum. J. Lab. clin. Med. **24**, 308 (1938). Beschreibung einer einfachen Meßmethode.
- Weil, L. und Russell, M. A.* (Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia): Proteolytic activity of plasma during tumor or embryonic growth in rats. J. biol. Chemistry **126**, 245 (1938). Beschreibung von Mikromethoden für die Bestimmung von Peptidase und Proteinase in sehr kleinen Mengen Blut.
- Widenbauer, F. und Schneider, E.* (Kinderklinik der Staatlichen Akademie für praktische Medizin zu Danzig): Die Bestimmung von reduzierter und Gesamtascorbinsäure im Blutplasma. Klin. Wschr. **17**, 1694 (1938).
- Wikoff, H. L., Bame, E. und Brandt, M.* (Columbus, Ohio): A method for the determination of bromine in a protein-free filtrate. J. Lab. clin. Med. **24**, 427 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.¹

- Agner, K.* (Stockholm, Biochemische Abteilung des Medizinischen Nobel-Institutes und des Karolinischen Institutes): Behandlung blausäurevergifteter Kaninchen mit Kupferchloridinjektionen. Naturwiss. **27**, 31 (1939).
- Amelink, F.* (keine Ortsangabe): Identificatie van ecgonine, $C_9H_{15}NO_3$. Pharmac. Weekbl. **75**, 862 (1938).
- Amelink, F.* (keine Ortsangabe): Identificatie van chloraten. Pharmac. Weekbl. **76**, 57 (1938). Ein Mikrokristallbild.
- Gaudy, M. F.* (Institut de Chimie. — Département Nationale d'Hygiène. Velez Sarsfield 595, Buenos Aires, Rép. Argentine): Le dosage de l'arsénic par colorimétrie en toxicologie. Sa détermination à l'état de sulfure arsénieux colloïdale. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1102 (1938).
- Hauser, W.* (Pharmakognostisches Institut der Universität Graz): Die „Sphaerokristalle“ bei *Hyoscyamus niger*. Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges. **276**, 461 (1938). Vergrößerungen.

¹ Durchgesehen werden vor allem: Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

- Keeser, E.* (Pharmakologisches Institut der Universität Hamburg): Über die medikamentöse Beeinflussung der Cholinesterase. *Klin. Wschr.* **17**, 1811 (1938).
- Kofler, A.* (Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck): Mikroskopische Untersuchung der Mutterkornalkaloide. V. Ergometrin, Ergometrinin, Pseudoergotin, Ergocristin und Ergocristinin. *Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. pharm. Ges.* **276**, 525 (1938). Eine Reihe von Vergrößerungen.
- Koll, W. und Nocken, H.* (Pharmakologisches Institut der Universität Frankfurt a. M.): Untersuchung über die Abhängigkeit der Wirkung oestruserzeugender Substanzen vom zeitlichen Verlauf ihrer Zufuhr. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **191**, 340 (1939).
- Konzett, H. und Weis, W.* (Pharmakologisches Institut der Universität Wien): Die Entstehung von Adrenalin aus Sympatol durch Ultraviolettbestrahlung. *Klin. Wschr.* **17**, 1736 (1938).
- Krusche, G. A.* (Berlin-Dahlem, Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Dienststelle für Virusforschung): Über die Bildung von hexagonalen Viruskristallen aus Suspensionen des Tabakmosaikvirus. *Naturwiss.* **27**, 77 (1939). Zwei mikroskopische Aufnahmen.
- MacLachlan, E. A., Carey, B. W. und Butler, A. M.* (Boston, Mass.): The determination of para-aminobenzenesulfonamide. A micro-method. *J. Lab. clin. Med.* **23**, 1273 (1938).
- Rapin, A.* (Laboratoire privé de Chimie, Lausanne): Méthode de précision pour le dosage pondéral de petites quantités d'alcool en toxicologie par le mélange sulfo-chromique. *Helv. chim. Acta* **22**, 72 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.¹

- Addicott, F. T. und Bonner, J.* (William G. Kerckhoff Laboratories of the Biological Sciences, California Institute of Technology): Nicotinic acid and the growth of isolated pea roots. *Science* **88**, 577 (1938).
- Arsenic in brewing materials.* Report of the sub-committee of the standing committee of the institute of brewing. *Analyst* **63**, 728 (1938). Beschreibung der Methodik der Arsenbestimmung in „brewing material“.
- Baker, A. Z. und Wright, M. D.* (Research Laboratories, Vitamins Limited, Hammersmith, London, W. 6): 280. The vitamin B₁ content of foods. II. Additional values. *Biochemical J.* **32**, 2156 (1938). Eine Zusammenstellung.
- Bohm, E.* (Frankfurt a. M.): Nachweis von Saccharose, Wasserstoffperoxyd, Formaldehyd und Nitrat in der Milch mittels starker Schwefelsäure. *Z. Unters. Lebensmittel* **77**, 18 (1939). Die besprochenen Verfahren erlauben zum Teil die Bestimmung sehr kleiner Mengen obiger Stoffe.

¹ Durchgesehen werden vor allem: *Angew. Chem.*; *Chemiker-Ztg.*; *Österr. Chemiker-Ztg.*; *Z. analyt. Chem.*; *Analyst.*; *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.*; *Chem. Weekbl.*; *Z. Unters. Lebensmittel*; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

- Büsing, K. H.* und *Raabe, W.* (Hygienisches Institut der Universität Marburg): Der Vitamin-C-Gehalt in geschwefelten und ungeschwefelten Traubensäften. *Klin. Wschr.* **17**, 1766 (1938).
- Chemische methoden* voor de bepaling van vitamines en hare practische beteekenis. *Chem. Weekbl.* **35**, 558 (1938). 6 Vorträge, gehalten in der Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde, Amsterdam; 1. Vitamine A; 2. Vitamine B₁; 3. Vitamine B₂; 4. Vitamine C; 5. Vitamine D; 6. Wettelijke controle.
- Dandliker, W. B., Cooper, W. C.* und *Traub, H. P.* (Bureau of Plant Industry, U. S. Department of Agriculture, Orlando, Florida): Vitamin B₁ and the germination of pollen. *Science* **88**, 622 (1938).
- Dhar, N. R.* und *Mukerji, S. K.* (Chemical Laboratory, The University, Allahabad): New aspects of nitrogen fixation and conservation in the soil. Part II. *J. Ind. chem. Soc.* **15**, 543 (1939).
- Gerretsen, F. C.* (Vortrag, gehalten in Wageningen): De rol van de Microben bij de Fosphaat-Huishouding in den Grond. *Chem. Weekbl.* **35**, 504 (1938). Eine Vergrößerung.
- Ionescu, Mircea V.* und *Stancovici, P.* (Institut de Recherches Agronomiques de Roumanie, Station Chimique-Agronomique de Cluj): Contribution à l'étude de la détermination des bases déplaçables du sol. *Bull. Soc. Chim. France* [5], **6**, 149 (1939). Kleine Abänderung der Cramer-Tisdallschen Methode für die Mikrobestimmung des Calciums.
- Ionescu, Mircea V.* und *Stancovici, P.* (ebenda): Contribution à l'étude de la détermination des bases déplaçables du sol. II^e note. *Bull. Soc. Chim. France* [5], **6**, 160 (1939).
- Menke, W.* und *Koydl, E.* (Berlin-Dahlem, Pflanzenphysiologisches Institut der Universität): Nachweis des lamellaren Feinbaues der Chloroplasten. *Naturwiss.* **27**, 29 (1939). Zwei Vergrößerungen.
- Meunier, P.* und *Meutzer, Ch.* (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences à l'Institut Pasteur [M. Javillier] et Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie [M. R. Fabre]): Sur le dosage de l'acide ascorbique dans le lait. *C. R. Soc. Biologie* **129**, 1075 (1938).
- Mulder, E. G.* (aus einem Vortrag, gehalten in Wageningen): Omzettingen van Koper-en Mangaanverbindingen door Bacteriën en Schimmels. *Chem. Weekbl.* **35**, 500 (1938).
- Nishina, Joshio* und *Nakayama, Hiromi* (keine Ortsangabe): On the absorption and the translocation of sodium in the plant. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **34**, 1636 (1938).
- Pucher, G. W., Wakeman, A. J.* und *Vickery, H. B.* (Biochemical Laboratory of the Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven): The organic acids of rhubarb (*rheum hybridum*). III. The behavior of the organic acids during culture of excised leaves. *J. biol. Chemistry* **126**, 43 (1938).
- Reith, F. J.* und *Looyen, M. A.* (Rijks Instituut voor de Volksgezondheid, Utrecht): De titratie van het gezamenlijk gehalte aan kalium en natrium van drinkwateren. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 690 (1938).

- Reynolds, D. S.* und *Hill, W. L.* (Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Department of Agriculture, Washington, D. C.): Determination of fluorine. With special reference to analysis of natural phosphates and phosphatic fertilizers. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* 11, 21 (1939).
- Roth, H.* (experimentell mitbearbeitet von *Ph. Schuster*) (Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie A. G.): Die Bestimmung des freien und gebundenen Tryptophans in Pflanzen. *Angew. Chem.* 52, 149 (1939).
- Sage, C. E.* und *Stevens, S. G. E.* (10, London Street, Fenchurch Street, London E. C. 3): Copper in tomato products. *Analyst* 63, 719 (1938). Verbesserung der Methode von *Cockburn* und *Herd*.
- Smith, A. M.* (Edinburgh and East Scotland College of Agriculture): The determination of the organic acids in silage extracts and bacterial cultures. *Analyst* 63, 777 (1938). Beschreibung einer Bestimmungsmethode für Milchsäure und flüchtige Säuren sowie flüchtige Basen und Aminosäuren.
- Straub, J.* und *Kabós, W. J.* (Amsterdam, Keuringsdienst van Waren): De beoordeeling van de verscheid van kippeneieren naar de fluorescentie der eischal en naar het fosphaatgehalte van het eiwit. *Chem. Weekbl.* 35, 739 (1938).
- Vladesco, J.* und *Zaporojanu, J.* (Institut de Recherches sur le Tabac, Section chimique, Baneasa-Bucarest-Roumanie): Étude comparative des méthodes employées pour le dosage de l'azote dans le tabac. *Bull. Soc. Chim. France* [5], 6, 167 (1939).
- Wilson, P. M., Umbreit, W. W.* und *Lee, S. B.* (Departments of Agricultural Bacteriology and Biochemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin): 269. Mechanism of symbiotic nitrogen fixation. IV. Specific inhibition by hydrogen. *Biochemical J.* 32, 2084 (1938).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).¹

- Aitkenhead, W. C.* und *Middletown, A. R.* (Purdue University, Lafayette, Ind.): Determination of germanium in minerals and solutions. *Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.* 10, 633 (1938).
- Bärenfänger, C.* (Städtisches Laboratorium, Kiel): Biologische Faktoren bei Unterwasseranstrichen im Meer. *Angew. Chem.* 52, 72 (1939).
- Cittadini, A.* (Sindacato Cellulosa Pomilio Napoli): Studio sul sorge zuccherino. Estrazione della cellulosa col processo Pomilio e ricupero delle sostanze zuccherine. *La Chimica e l'Industria* 20, 785 (1938). Eine Reihe von Vergrößerungen.
- Coakill, E. A.* (Research Department London Midland and Scottish Railway, Stonebridge Park): Analysis of commercial lead. *Analyst* 63, 798 (1938).

¹ *Durchgesehen werden vor allem:* *Angew. Chem.*; *Chemiker-Ztg.*; *Österr. Chemiker-Ztg.*; *Z. analyt. Chem.*; *Analyst.*; *Ind. Engin. Chem.*; *Analyt. Ed.*; *Chem. Weekbl.*; *J. Soc. chem. Ind. Japan*; siehe auch sinngemäß in allen oisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

- Fröhlich, K. W.* (Metall-Laboratorium der Platinschmelze Siebert in Hanau): Die Bedeutung des Kornwachstums beim Werkstoff Silber. Chem. Fabrik **12**, 30 (1939). Vergrößerungen von verschiedenen Silberlegierungen und ihre Beanspruchung bei verschiedenen Prozessen.
- Hoar, T. P.* (The metallurgical Laboratories, University of Cambridge): The rapid determination of phosphorus in mild steel. Analyst **63**, 712 (1938).
- Hurd, L. C. und Hiskey, C. F.* (University of Wisconsin, Madison, Wisconsin): The determination of rhenium. Estimation in pyrolusite. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 623 (1938). Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Rhenium neben einem großen Überschuß von Mangan.
- Mikroskop, Das, als Werkzeug des Chemikers.* Techn. Ind. und Schweiz. Chem. Ztg. **21**, 215 (1938).
- Pieters, H. A. J., Penners, K. und Hovers, J.* (keine Ortsangabe): Phenolbepaling in afvalwater. Chem. Weekbl. **35**, 686 (1938). Es kommen sehr kleine Phenolmengen zur Bestimmung.
- Ryschkewitsch, E.* (Frankfurt a. M.): Über die Verbrennlichkeit einiger Graphite. I. Chemiker-Ztg. **63**, 21 (1939). Eine Reihe von Vergrößerungen.
- van der Walt, C. F. J. und van der Merwe, A. J.* (Division of Chemical Service, Department of Agriculture and Forestry, Belvedere Street, Pretoria): Colorimetric determination of chromium in plant ash, soil, water and rocks. Analyst **63**, 809 (1938).

IX. Apparative Behelfe.¹

- Bürki, F. und Ostwalt, M.* (Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität): Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit. Helv. chim. Acta **22**, 30 (1939). Angabe einer neuen Elektrode für sehr kleine Mengen.
- Clarke, B. L. und Hermann, H. W.* (Bell Telephone Laboratories New York, N. Y.): A new apparatus for microsublimation. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 50 (1939).
- Edwards, H. T.* (Fatigue Laboratory, Morgan Hall, Harvard University Boston): A simplified estimation of lactate in normal human blood. J. biol. Chemistry **125**, 571 (1938). Beschreibung der Apparatur.
- Frediani, H.* (Louisiana State University, University, La.): Hydrogen electrode for p_H microdetermination. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 53 (1939).
- Freund, D. H.* (keine Ortsangabe): Ein neuzeitliches Mikroskopiergerät für die Kunststoffindustrie. Kunstharze und andere plastische Massen **8**, 253 (1938). Mit mehreren Abbildungen.

¹ Durchgesehen werden vor allem: Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

- Horwitt, M. K.* (Biochemical Research Laboratory, Elgin State Hospital, Elgin Ill.): Glass electrode for determining blood p_H at $38^\circ C$. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 11, 30 (1939). p_H -Bestimmung in einem Kubikzentimeter Blut.
- Joseph, N. R.* und *Stadie, W. C.* (John Herr Musser Department of Research Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): The simultaneous determination of total base and chloride on the same sample of serum by electrodialysis. J. biol. Chemistry 125, 795 (1938). Beschreibung der Apparatur.
- Kato, Katsuji* (Chicago, Ill.): Combination microhemopipette. For determination of the sedimentation rate, packed cell volume and fragility of erythrocytes, especially adapted for use in children and small laboratory animals. J. Lab. clin. Med. 23, 980 (1938).
- Kratz, L.* (Jenaer Glaswerk, Schott & Gen., Jena): Neuere Arbeiten über Glaselektroden. Kolloid-Z. 86, 51 (1939).
- Linderström-Lang, K.* (Vortrag, gehalten in Leyden; Carlsberg Laboratory): Micromethods in histochemistry. Chem. Weekbl. 36, 4 (1939).
- Martin, L. C.* (Imperial College, London): The electron microscope. Nature, London 142, 1062 (1938). Eine Zusammenfassung.
- Marzetowicz, H.* (Institut für Bäckerei, Berlin): Ein neues Zusatzgerät für die Mikrokjeldahldestillationsapparatur. Das Mühlenlaboratorium 8, 142 (1938).
- Randall, Merle* und *Longtin, Bruce* (University of California, Berkeley, California): Determination of density differences by the flotation temperature method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 11, 44 (1939). Beschreibung der Apparatur mit Abbildungen.
- Shrader, S. A.* und *Ritzer, J. E.* (The Dow Chemical Co., Midland, Mich.): A microdistillation apparatus. With receiver for distilling under reduced pressure. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 11, 54 (1939). Mit einer Zeichnung und einer Abbildung.
- Sollner, K.* (New York State College of Agriculture, Cornell University Ithaka, N. Y.): A simplified method of preparing microscopic glass spheres. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 11, 48 (1939).
- Swinny, B.* (San Antonio, Texas): A filter adapter for small quantities of solutions. J. Lab. clin. Med. 23, 1098 (1938).
- v. Weber, U.* (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule, Karlsruhe): Genaue Bestimmung des Molekulargewichtes nach dem Prinzip der Gasverdrängung. Angew. Chem. 52, 34 (1939). Beschreibung und Abbildung der Apparatur; zum Teil werden Halbmikromengen bestimmt.
- White, E. P.* (Victoria University College, Wellington, New Zealand): Buret top for precise control of the rate of outflow. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 10, 668 (1938).
- Winding, C. C.* und *Rhodes, F. H.* (Cornell University, Ithaka, N. Y.): An accurate micromanometer. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 10, 665 (1938).

Buchbesprechungen.¹

James E. Belcher und Guy Y. Williams: A Course of Qualitative Analysis Based on Macro and Semi-Micro Methods. Mit 21 Abb. und zahlreichen Tab. X und 265 S. Boston, New York, Chicago, Dallas, Atlanta und San Francisco: Houghton Mifflin Company. 1938. \$ 2,—, geb. \$ 2,40.

Die ersten 66 Seiten des von *Herman T. Briscoe* redigierten Buches geben eine durchaus modern gehaltene Einführung in die Theorie der qualitativen anorganischen Analyse, wobei Gewicht auf die richtige Verwendung von Fachausdrücken gelegt wird. Die grundlegenden Definitionen werden in kurzer und klarer Weise gebracht und mit wenigen Worten erläutert. Am Ende jedes Kapitels folgt eine Sammlung von Fragen.

Der zweite Teil des Buches (die Seiten 69 bis 160) enthält die Anleitungen zur Ausführung der einführenden Versuche. Die Vorschriften können sowohl für die makroanalytische Arbeitsweise als auch für die Arbeitsweise der Semimikroanalyse benutzt werden. Im letzteren Falle wird die Abtrennung der Niederschläge mit Hilfe der Zentrifuge bewirkt. Die Vorschriften beziehen sich durchwegs auf das Arbeiten mit 0,5-ccm-Proben zehntelmolarer Lösungen; für den Übergang zur „Makroarbeit“ ist es notwendig, alle Mengenangaben mit zehn zu multiplizieren. Der Lehrstoff umfaßt die üblichen Kationen und Anionen und ist nach analytischen Gruppen eingeteilt. In jeder Gruppe werden zuerst die Reaktionen der zugehörigen Ionen besprochen. Hierauf folgt eine Anleitung zu einem umfassenden Experiment, wobei Lösungen der Ionen der Gruppe und eine Lösung, die alle Ionen der Gruppe enthält, in Parallelversuchen systematisch allen jenen Proben und Operationen unterworfen werden, die im Laufe der systematischen Analyse der Gruppe vorkommen. Die Resultate werden auf in Duplikat beigelegten, vorgedruckten Formularen aufgezeichnet.

Die Darstellung des systematischen Analysenganges umfaßt die Seiten 161 bis 187. Die Trennung der Kationen folgt im Prinzip dem klassischen Analysengang. Auch für die Anionen ist ein Trennungsgang vorgesehen, der sich auf eine Unterteilung in Gruppen durch Fällungen mit Calciumnitrat, Bariumnitrat, Zinknitrat und Silbernitrat aufbaut.

Die Seiten 189 bis 248 bestehen aus vorgedruckten Formularen zur Benutzung bei Schülerübungen und für die Berichterstattung gelegentlich der Analyse von Unbekanntem. Im Appendix werden Listen für Apparate und Reagenzien gegeben, die für die Einrichtung eines derartigen Kurses mit Vorteil benutzt werden können. Von organischen Reagenzien und Tüpfelproben wird weitgehend Gebrauch gemacht.

A. A. Benedetti-Pichler-New York.

¹ Da die Zeitschrift „Mikrochemie vereinigt mit *Mikrochimica Acta*“ vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.